

有機-無機ハイブリッド材料を用いた高効率熱電変換

著者	加藤 邦久
発行年	2014-03
その他のタイトル	Development of high-ZT organic -inorganic hybrid materials
学位授与年度	平成25年度
学位授与番号	17104甲工第359号
URL	http://hdl.handle.net/10228/5403

有機-無機ハイブリッド材料を 用いた高効率熱電変換

平成 26 年 3 月

九州工業大学大学院機械知能工学研究科

加藤 邦久

目次

第1章 序論

1.1	研究背景	1
1.2	熱電半導体の性能向上	6
1.2.1	ナノ構造の利用による性能向上	6
1.2.2	有機材料・有機-無機ハイブリッド材料を用いた 熱電デバイスの薄膜化・大面積化	11
1.3	研究目的	14

第2章 耐熱性ユニットを有するブロックコポリマーを用いた ポーラス構造体の作製

2.1	研究背景	17
2.2	ミクロ相分離	18
2.3	酸素プラズマエッチング	21
2.4	同軸型真空アーク蒸着法	23
2.5	熱電薄膜のアニール処理方法	25
2.6	薄膜評価方法	26
2.6.1	原子間力顕微鏡	26
2.6.2	走査型電子顕微鏡	27
2.6.3	エネルギー分散型 X 線分光法	28
2.6.4	X 線構造解析	29
2.7	熱電薄膜の物性評価方法	31
2.7.1	電気伝導率の測定	31
2.7.2	ホール効果測定	31
2.7.3	ゼーベック係数の測定	34
2.7.4	熱伝導率の測定	35
2.7.4.1	3 ω 測定原理	35

2.7.4.2	測定サンプルの作製.....	35
2.8	実験方法	37
2.8.1	使用試薬.....	37
2.8.2	ポーラスフィルムの作製	37
2.8.3	ポーラス熱電薄膜の作製.....	38
2.8.4	ポーラス熱電薄膜の屈曲性試験	40
2.9	結果と考察	40
2.9.1	相分離溶媒による構造への影響評価	40
2.9.2	RIE 処理条件によるポーラス構造の最適化	42
2.9.3	ポーラス熱電薄膜の作製.....	44
2.9.4	ポーラス熱電薄膜の熱電物性評価.....	44
2.9.4.1	熱電薄膜のアニール処理条件最適化	44
2.9.4.2	ナノ構造熱電薄膜の熱伝導率評価と室温での 無次元性能指数	52
2.9.4.3	ポーラス熱電薄膜の屈曲性評価.....	56
2.10	まとめ	57

第3章 ミクロポーラス構造を有するテンプレートフィルムを用いた フレキシブル熱電変換モジュールの作製

3.1	はじめに	59
3.2	真空蒸着法.....	60
3.3	モジュール設計	62
3.3.1	熱電材料厚みの設計	62
3.3.2	素子サイズの設定.....	64
3.4	実験方法	65
3.4.1	使用試薬.....	65
3.4.2	ポーラスフィルムの作製.....	65

3.5	フレキシブルポーラス熱電モジュールの作製	66
3.6	熱電薄膜の物性評価	68
3.6.1	熱電薄膜の物性評価	68
3.6.2	フレキシブル熱電モジュールの評価方法	68
3.7	結果と考察	69
3.7.1	RIE 処理条件によるポーラス構造の最適化	69
3.7.2	ポーラス熱電薄膜の熱電物性評価	72
3.7.3	ポーラス熱電薄膜のモジュール特性評価	76
3.7.4	基板厚みと熱電材料厚みによるモジュール物性への影響	79
3.8	まとめ	81

第4章 印刷法を用いた導電性ポリマーを有するビスマステルル熱電薄膜の作製

4.1	はじめに	83
4.2	熱電微粒子の作製方法	84
4.2.1	ジェットミル	84
4.3	粒度分布測定方法	85
4.3.1	動的光散乱法	85
4.3.2	レーザー回折法	86
4.3.3	画像イメージング法	86
4.4	実験方法	88
4.4.1	使用試薬	88
4.4.2	塗布型熱電薄膜の作製	88
4.4.2.1	ビスマステルル微粒子の作製	88
4.4.2.2	塗布型熱電薄膜の作製	89
4.5	熱電薄膜の物性評価	90
4.6	結果と考察	91
4.6.1	導電性高分子複合体の配合最適化	91

4.6.2	ビスマステルル微粒子の作製と分散性評価	94
4.7	塗布型熱電薄膜の熱電物性評価	95
4.7.1	塗布型熱電薄膜の電気特性評価	95
4.7.2	理論式を用いた塗布型熱電材料の電気特性の考察	97
4.7.3	塗布型熱電薄膜の熱伝導率評価と室温での無次元性能指数	99
4.8	まとめ	101

第5章 耐熱性樹脂とイオン液体を用いた高性能塗布型熱電変換素子の作製

5.1	はじめに	103
5.2	イオン液体	104
5.3	物性評価方法	105
5.3.1	示差熱走査熱量測定	105
5.4	実験方法	106
5.4.1	使用試薬	106
5.4.2	塗布型熱電薄膜の作製	107
5.5	熱電薄膜の物性評価	108
5.6	結果と考察	108
5.6.1	熱電材料の熱物性評価	108
5.6.2	熱電薄膜のアニール処理条件最適化	109
5.6.3	イオン液体添加量の検討	113

6章 結論

参考文献	122
謝辞	130

第 1 章 序論

1.1 研究背景

近年、地球環境問題およびエネルギー問題が深刻化しており、省エネルギーおよびエネルギー有効利用技術への要求が高まっている。現状では未だに化石燃料の生み出すエネルギーの約 60 %が廃熱として未利用のまま放出されている。その排熱の温度分布は **Fig. 1-1** のようになっており^(1,2)、150℃ 以下の身近に存在する比較的低温度の廃熱源のエネルギー量は膨大であり、全体の 60 %程度を占め低温排熱の有効なエネルギー回収・回生技術が望まれている。また、150℃ 以下の低温排熱は住宅、工場の蒸気ダクトや温水・排水パイプ生体、パーソナルコンピュータ (PC) や電子機器など、身の周りのあらゆる箇所から発生するため、デバイスに屈曲性や薄型化が求められておりそれに合致したデバイス形態の研究も盛んに行われている。

低温廃熱回収技術の一つとしてエネルギーハーベスティングがある^(3,4)。エネルギーハーベスティング技術とは、環境から微小なエネルギーを収穫して、電力に変換する技術のことで、環境発電とも呼ばれている。**Fig. 1-2** に示すように光・熱 (温度差)・振動・電波など様々な形態で環境中に存在するエネルギーを電力に変換することができ、太陽電池、風力発電、エレクトレット^(5,6)、振動発電^(5,6)、熱電発電などへ応用されている。エネルギーハーベスティング技術は、充電・取り替え・燃料補給なしで長期間エネルギー供給が可能な電源として、ユビキタスネット社会の実現に必須の技術である。単に発電方法がクリーンだけでなく、低炭素社会の実現に向けて、スマートグリッドや物流管理をはじめとする各種環境情報の計測・可視化や省エネ制御のための環境埋め込み型センサーネットの電源への適用が期待されており、自動車の安全性や燃費向上のためのタイヤ空気圧センサー (TPMS : Tire Pressure Monitoring System) 用電源、ウェアラブル機器の電源、医療用途の機器など、安心・安全な社会の実現に向けて様々な応用展開が考えられている画期的な技術として研究が盛んに行われている。その中の一つである熱電発電デバイスは熱から電気を直接発電するデバイスである。**Fig. 1-3 (a)** に熱電発電の動作原理を示す。p 型と n 型の材料を直列に接続して、上部と下部に温度差をつけることで荷電キャリア (p 型 : 正孔、n 型 : 電子) が高温部から低温部に熱拡散を起こし、負荷抵抗をかけることで電流が流れる (ゼーベック効果)。**Fig. 1-3 (b)** は熱電冷却の動作原理を示しており、電流を熱電モジュール

に流すことで p 型と n 型を接続した両端に温度差が生じる（ペルチェ効果）。このように熱電半導体は可動部なく発電するためメンテナンスフリーで長寿命である上、構造が簡素であることからデバイスを容易に小型化できるなどの利点が挙げられる⁽⁷⁻¹⁰⁾。小型化については、身の回りにある微小な未利用エネルギーを利用する環境発電といった分野での応用が提案され、一部実用化されている⁽¹¹⁾。一方、ペルチェ冷却として知られる電力による冷却応用は、半導体製造装置の温度制御、無振動性冷蔵庫、光通信増幅器の局所冷却などに実用化されている。しかし、室温で最高効率を示す Bi_2Te_3 熱電半導体が報告されて 50 年以上経ている現在においても日常生活で熱電半導体デバイスを目にすることは稀であり、その要因の一つとして低い発電効率と、高い製造コストが挙げられている。そのため、ナノテクの利用による性能向上検討、製造プロセスやデバイス形状の工夫、金属酸化物、金属ケイ化物および有機材料をはじめとする安価な材料の開発など、様々なアプローチによる研究が進められており、熱電材料のコスト低減、特性向上への取り組みがなされている。

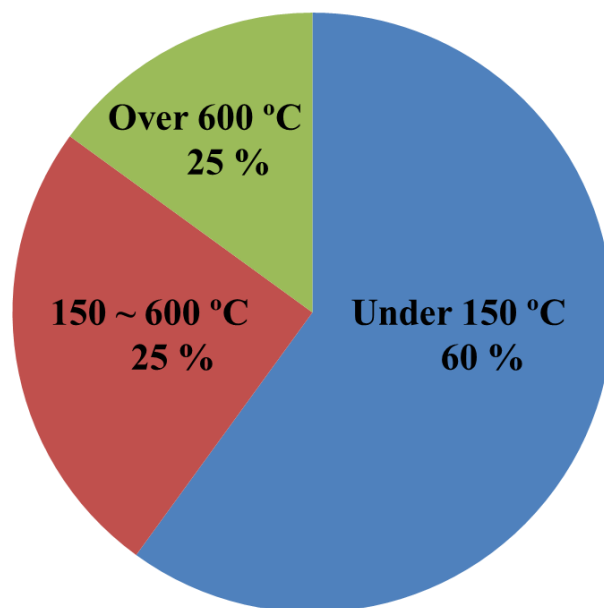


Figure 1-1. Temperature breakdown of the exhaust heat.

Variety of energy conversion

- Light source $10^{-4}\text{W}/\text{cm}^2$
- Radio wave $10^{-4}\text{W}/\text{cm}^2$
- Heat source $10^{-5}\text{W}/\text{cm}^2$
- Vibration $10^{-3}\text{W}/\text{cm}^2$

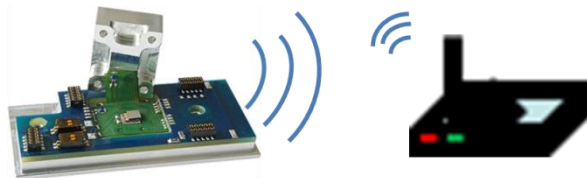


Photo voltaic conversion



Thermoelectric conversion



Vibration power conversion

Figure 1-2. Typical energy sources of energy harvesting.

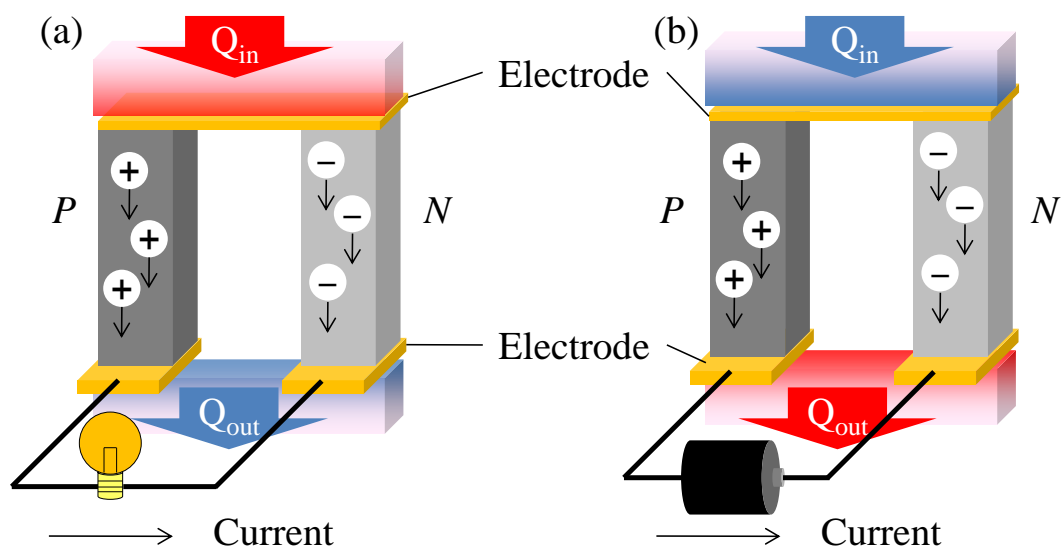


Figure 1-3. Schematic illustration of principle of (a) Seebeck effect, (b) peltier effect.

1.2 熱電半導体の性能向上

1.2.1 ナノ構造の利用による性能向上

熱電発電の効率を熱入力と電気出力の比として最高効率 η_{\max} を計算すると、その値は式(1-1)、(1-2)のようにあらわすことができ、電気的な特性 電気伝導率 σ (S m^{-1})、ゼーベック係数 S [V K^{-1}] と熱伝導率 κ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) の比である性能指数 Z [$1/\text{K}$] ($= \sigma S^2 \kappa^{-1}$) と作動平均温度 T ($= (T_h + T_c)/2$) の相加平均である無次元性能指数 ZT をパラメーターとして示すことができ、 ZT が高ければ高いほど効率が高くなることが示されており (**Fig. 1-4**)、熱電材料評価の指針として利用されている⁽¹²⁾。

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{m_{\text{opt}} - 1}{m_{\text{opt}} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1-1)$$

$$m_{\text{opt}} = \sqrt{1 + ZT}, Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (1-2)$$

分子の電気的特性を高めるかもしくは保ちながら、分母の熱的特性である熱伝導率を抑制して断熱特性を高めることが重要であることがわかる。電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率のどれもが材料固有の物性値であることから、新材料開発が熱電特性向上の基本となっている。しかし材料物性に対する理解とナノ構造作製技術が進むにつれて、新材料開発を底上げする技術として、1993 年に米国マサチューセッツ工科大学の Dresselhaus 教授らのグループにより、ナノテクで熱電半導体の物性の壁を越えた高効率化⁽¹³⁾が提案されて後、ナノ構造を利用して、電気的特性を保ちながら熱伝導率を抑えることで人工的に ZT を高める研究が盛んとなっている⁽¹⁴⁻¹⁷⁾。結晶粒界など何らかのナノ構造によって、電気エネルギーを輸送する電子の運動を妨げずに、熱エネルギーの一部を輸送するフォノンの運動を抑制する考え方であり、このような材料はフォノンガラスエレクトロンクリスタル (PGEC) と呼ばれている。ナノ構造による性能向上手法としては、大きく分けて 2 通りあり、熱電材料に凹凸構造を導入する方法と低次元化がある。熱電材料に凹凸をつける方法では、材料の微粒子化により結晶粒界でフォノンを散乱させ熱伝導率のみを低減する方法 (ナノ結晶) や、熱電材料を焼結する際に異なる材料を混在させることでフォノン散乱を起こし熱伝導率のみを低減する方法 (ナノコンポジット)、熱電材料内にポーラス構造を導入することで電子とフォノンの平均自由行程の違いを利用し、設計したナノ構造を有するテ

ンプレート上に熱電材料を成膜することで任意のスケールのフォノンの輸送を遮断し熱伝導率のみを低減させる方法 (ナノポーラス構造) などがある。もう一つは低次元化を利用した方法で、これには超薄膜や超格子構造、量子化がある。超薄膜はナノテクによる熱電発電効率の向上のきっかけとなった構造であり、数 nm 程度の非常に薄い熱電材料を絶縁体で挟み込むことで、電子状態を 2 次元的にして、電子の状態密度関数を階段状にすることでフェルミ順位近傍の状態密度関数の勾配を非常に大きくし高い電気的特性 (ゼーベック係数) を得るアイデアである。超格子構造は性質の似た異なる質量をもつ 2 種類の熱電材料を非常に薄い膜で成膜し、交互に積層させ材料内に微細な層状構造を持たせることで、各層の層界面でフォノン散乱が生じ熱伝導率のみを低減させ性能を向上させる方法である。量子化は熱電材料をナノワイヤー化することで熱伝導率を低減させて性能向上を行う方法である。**Fig. 1-5** に示すように、超薄膜^(13, 18, 19)、超格子構造⁽²⁰⁻²²⁾、ナノワイヤー^(23, 35)、ナノコンポジット⁽³⁶⁻⁴²⁾、ナノ結晶⁽⁴³⁾、ナノポーラス構造などの研究が進められ、その性能向上効果も示されてきた⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾。通常、電気も熱も材料内では拡散的な輸送を示すため、構造に対する電気と熱の応答は変わらない。しかし輸送現象メカニズムを平均自由行程から考え、電気エネルギーを輸送する電子の平均自由行程と熱エネルギーを輸送するフォノン (格子振動) の平均自由行程が異なることに着目すれば、ポーラス構造でもサイズをサブミクロンオーダーサイズにまで小さくすれば、電子とフォノンがなんらかの異なる応答を示し始めるであろうことは想像に難くない。Si ナノワイヤーの研究では、バルク Si 中のフォノンの平均自由行程が 300 nm で、Si の電子の平均自由行程 110 nm より長いため、フォノンの輸送が構造によって強く妨げられ、熱伝導率が抑制されることが示されている。測定された熱伝導率は $1.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、Si 単結晶の熱伝導率 $148 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を考えると効果は非常に大きい。結果として、熱電性能指数 Z が飛躍的に向上することが示されている。ナノポーラス Si^(26,27) やナノポーラス Bi₂Te₃ でも同様な結果が得られており、電子の平均自由行程より長く、フォノンの平均自由行程より短い距離で孔が存在するポーラス構造を生成すれば、電子の拡散的な輸送を保ちながら、弾道的なフォノン輸送を大幅に低減することができる (**Fig. 1-6**)。このようにナノ構造を利用することで飛躍的に熱伝導率が低下することが分かっているが、低温廃熱回収に適したデバイスを作製するためには現状の技

術ではスケールアップの難しさと屈曲性が不十分である。ナノポーラス構造作製には、粉体と一緒にポリマーを混入させて焼結させる方法も提案されているが、熱伝導率を下げるための孔密度の向上と孤立孔生成の両立が難しいこと、Si の微細加工技術を駆使した手法^(44,47)については、スケールアップの難しさがある。ポーラスアルミナの自己組織化構造⁽⁴⁶⁾については、機械的な脆さが難点として挙げられる。そこで本論文ではブロックコポリマー (BCP) のマイクロ相分離構造に着目した⁽⁴⁸⁾。BCP はポリマー材料であることから、作製したデバイスのフレキシブル性が期待でき、他の自己組織化構造作製技術と同様、スケールアップも容易である。構造設計の観点からもラメラ構造、共連続構造やシリンダー構造などが BCP を構成する材料比率によって制御できるだけでなく、構造サイズも材料設計で制御可能である。このように有機材料の利用により高い屈曲性を有し、薄型で高性能なナノ構造熱電材料の開発に期待が出来る。

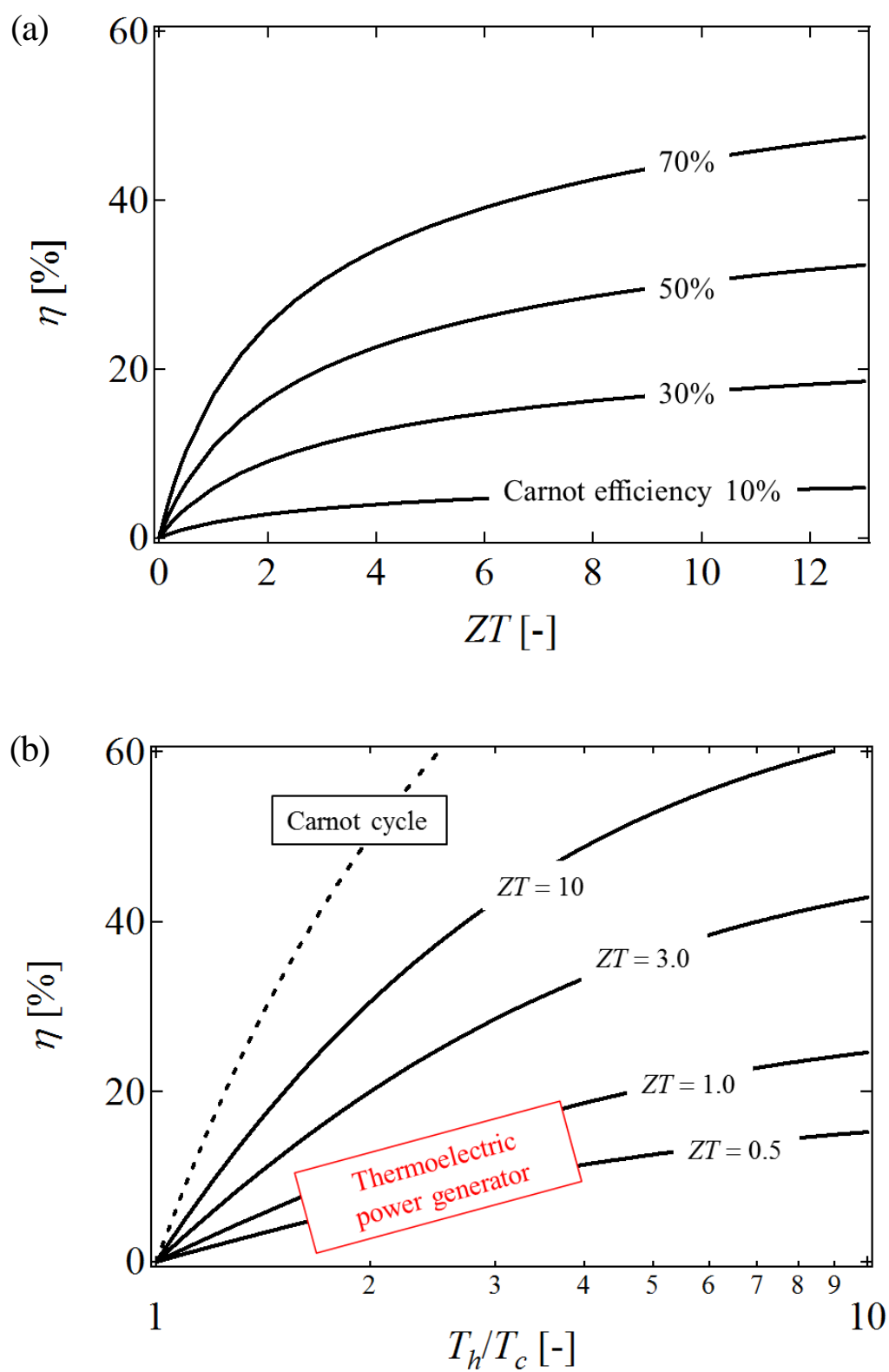


Figure 1-4. Dependence of power generation efficiency on (a) ZT , (b) temperature difference.

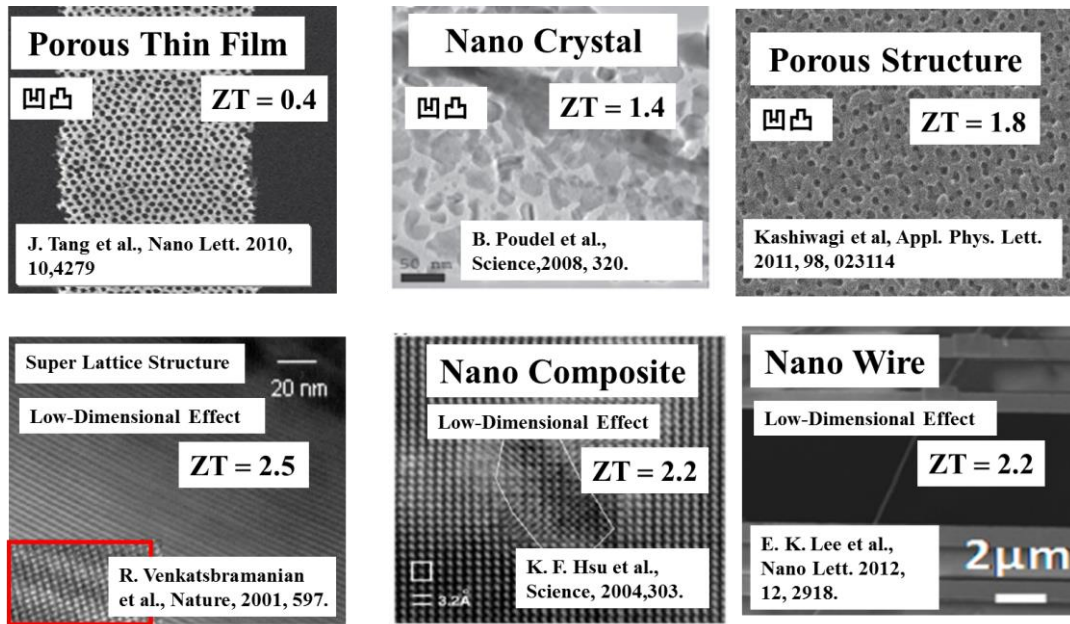


Figure 1-5. Various nanostructured thermoelectric materials.

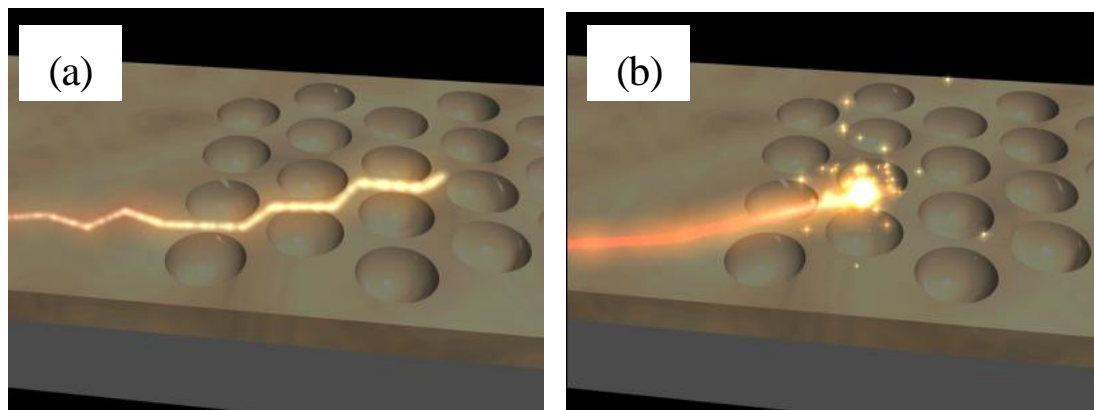


Figure 1-6. Schematic illustration of carrier transportation images, (a) diffusive transportation, (b) ballistic transportation.

1.2.2 有機材料・有機-無機ハイブリッド材料を用いた熱電デバイスの薄膜化・大面積化

無機材料ではナノ構造の利用により電気的特性を維持して熱伝導率のみを抑えることで人工的に ZT を高めることに成功したが⁽¹⁹⁻⁴⁸⁾、これらの材料は蒸着などの真空プロセスや放電プラズマ焼結法 (SPS 法) による焼結などで作製されている。真空プロセスはデバイスの作製に適しているがデバイス作製時のタクトタイムが長いコストが高くなり、デバイスの大面積化や厚膜化による高出力化を狙うには不向きである。バルク型熱電材料は高温廃熱を利用した大型熱電発電には向いているが、低温廃熱を回収するためには前述したようにデバイスの軽量薄型化を含む小型化が必要である。主に用いられる熱電材料は合金類であることが多く、MEMS 技術や微細加工技術を用いた小型化を行っても数 100 μm が限界となっている。このように従来の技術を用いて、プロトタイプの実用化に向けた取り組みは着々と行われているが、既存の再生可能エネルギーと比較するとデバイス製造コストが高いのが現状である。これら問題点を解決する取り組みとして塗布による熱電材料の作製や有機材料を用いた熱電変換材料の開発に注目が集まっている。

例えば無機材料を用いた塗布型熱電変換材料の研究では、ビスマステルルやアンチモンテルル粒子などの熱電半導体材料を分散剤と混合して粉砕することにより、スラリー化しスクリーン印刷により塗布し熱電デバイスを作製する研究例がいくつか報告されている⁽⁴⁹⁻⁵²⁾。We 氏らのグループは材料にビスマステルルを用い、塗布後、高温でアニール処理を行い有機材料を分解し、熱電材料を焼結することで $ZT = 0.61$ と塗布型としては高い性能の材料開発に成功している。バルク材料よりもデバイス作製解像度を向上させているが、微粒子間をつなぐバインダーが入っていないため十分な屈曲性が得られていない。一方 Madan 氏らのグループはテルル系材料とバインダーにエポキシ樹脂を含むスラリーを用いることで、材料の相転移温度でも分解しない塗布型熱電材料の開発に成功しており、アニール処理を行うことで p 型材料はバルク材料に匹敵する性能が発現している⁽⁵³⁻⁵⁵⁾。しかしながら、硬化に長い時間を有すること、十分な屈曲性が得られていないことや $ZT = 0.4$ 程度と薄膜やナノ構造を有するバルクビスマステルルなど実用化検証が行われている材料と比較すると性能が不十分である。

有機材料は本来の物性として熱伝導率 κ が低いことから熱電材料の候補として期待され、

90 年代後半から研究が進められている⁽¹²⁾。低い熱伝導率に加えて、無機材料にはない特徴として、希少元素を必要としないこと、毒性が低いこと、特にポリマー材料は固体状態で柔軟なこと、薄膜積層化が可能なこと、軽量なこと、印刷技術の利用が容易なことなど、利点も多い。電気の流れにくい有機材料で高い性能指数 Z を得るためには、高い電気伝導率付与が必須である。そのため、一般的には導電性有機材料が熱電材料の候補であり、ポリアニリン⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾、ポリチオフェン⁽⁵⁹⁻⁶³⁾、ポリピロールやグラフェン⁽⁶⁴⁾、カーボンナノチューブ^(65, 66)などでその特性が良く調べられ、特性向上の研究も進んでいる。特に上記の材料では、延伸や添加剤の添加により電気伝導率が高くなり、熱電特性を向上させる指針が示されており、ポリチオフェン系導電性高分子である Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) は高い導電性、屈曲性、透過率を有しており、Kim 氏らのグループでは PEDOT:PSS に高沸点溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) を添加することでキャリア濃度を制御し $ZT = 0.42$ と非常に高い性能を達成している⁽⁶³⁾。しかしながら、有機熱電材料において導電性高分子などでは高い電気伝導率を有するがそのゼーベック係数は無機熱電材料と比較すると 1 桁程度劣っており、更なる性能向上のためにはゼーベック係数の向上が必要である。熱電変換材料の性能指数である ZT を向上させるためにはゼーベック係数と電気伝導率、両方ともに高い値を有することが必要となってくるが、Fig. 1-7 のようにその物性値はトレードオフの関係となっている。有機材料の課題点としては、キャリア濃度の制御が難しい点や PEDOT:PSS をはじめ p 型では高性能な熱電材料は開発されているが n 型材料では ZT が 0.1 以下であることなど性能が不十分である点が挙げられる。しかしながら、高い導電性や屈曲性、環境負荷の少ない材料として有機材料の使用は必要不可欠であると考えられる。

本論文ではこれら無機材料を用いた塗布型熱電材料や有機材料のみを使用した時の課題を改善するために有機-無機ハイブリッド材料での塗布型熱電材料の開発に取り組んだ。

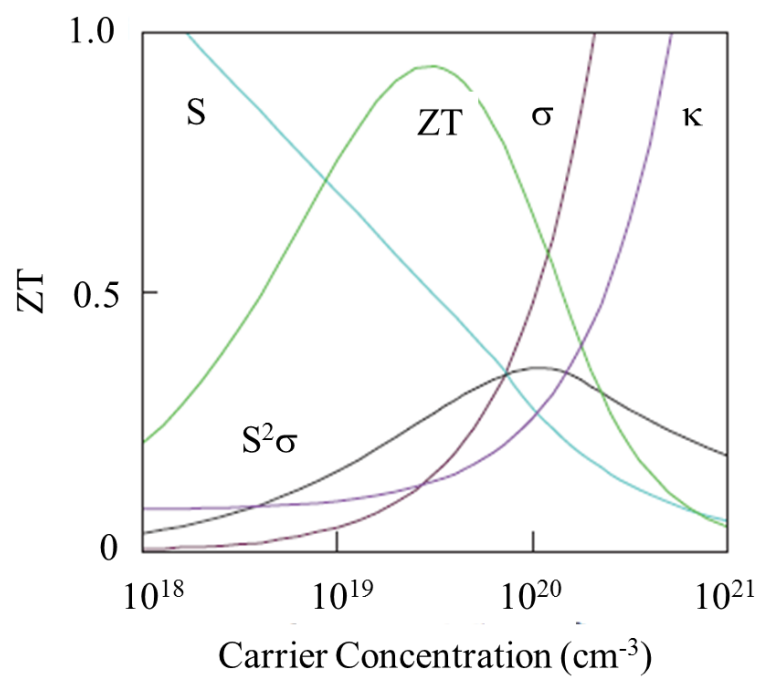


Figure 1-7. Dependence of Seebeck coefficient, Electrical conductivity, Thermal conductivity, Power factor and ZT on carrier concentration.

1.3 本論文の構成と研究目的

身近な低温廃熱を効率よく回収するために、エネルギーハーベスティング技術の中でも熱電変換に注目した。前節までに記述した通り、熱電変換材料を用いて低温排熱を効率的に回収するためには、(1) 熱電性能の高効率化、(2) 熱電デバイス作製プロセスのスケールアップ (印刷技術の利用)、(3) 熱電デバイスへの屈曲性付与を行い、デバイスの設置自由度が高く、安価で高性能なデバイスの作製が必要となってくる。これらの課題をクリアするために本論文では 2 つのアプローチを行った。熱電材料の性能向上は熱電材料にナノ構造を導入することで電気特性を維持したまま熱伝導率のみを低減することで達成されている。特に、ポーラス構造やナノ結晶化によるアプローチは作製する構造の自由度も高いと考えられる。過去の報告例で、無機材料のみを用いてナノ構造熱電材料を作製する事で、高い性能を発現することが知られているが ($ZT = 1.8$)⁽⁶⁸⁾、無機基板を用いているため屈曲性を付与することが不可能である。そのため、ポリマー材料である BCP のマイクロ相分離を利用してナノ構造テンプレートを作製することで、性能が高く、高い屈曲性を有する材料の開発を検討した。

以上の点をふまえて、本論文では下記の 4 点に関する研究を行った。

第 2 章では、熱電材料にサブミクロン構造を導入して熱伝導率を低減し高性能化することを目指した。熱伝導率を低減できるポア径とポア間隔を生み出すことができ、熱電変換材料作製時の高温処理で構造が変化しないことが必要であるため、耐熱性材料であるポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン (POSS) ユニットを有する BCP を用いた。本章では相分離、選択エッチング条件の最適化により、熱伝導率を効果的に低減できるサブミクロンポーラス構造テンプレートの作製条件の検討を行った。作製したテンプレート上への熱電薄膜の成膜には高精度で膜厚制御が可能な真空アーク放電法を用いており、成膜後の薄膜のアニール処理条件の最適化を行い、 $ZT > 1$ の熱電材料の作製を目指すとともにアニール温度が結晶状態、各熱電物性に与える影響について検討を行い、その結果を考察した。更に凹凸構造を導入した熱電薄膜をフレキシブル基板上に成膜し、屈曲性試験により熱電デバイスの屈曲性を評価した。

第 3 章では、サブミクロン構造化した熱電材料をデバイスに応用するため、BCP 層のみをエッチングして基板を作製するのではなく、耐熱性樹脂上に極薄膜の BCP マスク層を成膜することで BCP のサブミクロン構造を基板材料に転写するために、エッチング条件の検討を行った。作製可能なテンプレート構造からデバイス化に適した膜厚やデバイス構造の検討も行い、センシングデバイスを駆動可能な出力を有するデバイス作製を目指すとともにサブミクロン構造がデバイス物性に与える影響について考察を行った。

第 4 章では有機-無機ハイブリッド材料を用いた塗布による熱電変換材料の作製を検討した。性能向上と印刷適性を向上させるために原料であるビスマステルをジェットミルにより粉砕することで、分散性が向上すると同時に効果的に熱伝導率が低減する微粒子径の検討を行った。従来法では無機合金を成膜後、アニール処理を行うと絶縁性の有機材料が分解し電気特性が低下してしまう問題があった。そのためビスマステル微粒子間の空隙を埋める材料に導電性高分子である PEDOT:PSS を用い、性能向上と無機微粒子を分散可能にするために有機添加物及び塗膜強度を強化するためにバインダーポリマーの選定を行った。作製するビスマステル薄膜のビスマステル微粒子濃度と導電性複合体の配合量の最適化を行うとともに、複合材料の理論式からその性能の妥当性について考察を行った。さらに、屈曲性試験を行うとともに表面、断面 SEM 観察によりその効果の要因について検討を行った。

第 5 章では耐熱性樹脂を用いた有機-無機ハイブリッド熱電材料の作製を検討した。性能向上のために熱電微粒子の熱物性を評価し、最適なアニール温度を探索した。さらにプロセス温度に合わせたバインダーポリマー及び導電性添加剤の探索を行い $ZT = 1.0$ 程度の塗布型熱電材料の作製を狙った。

第 6 章では本論文の各章を総括する。

第2章 耐熱性ユニットを有する ブロックコポリマーを用いた ポーラス構造体の作製

2.1 研究背景

この章では、マイクロ相分離を利用したサブミクロンポーラステンプレート作製プロセス及び、それを用いた屈曲性を有するマイクロ構造熱電変換材料作製方法について述べる。

熱電変換素子デバイスは、異種の金属あるいは半導体を接合することで、ゼーベック効果(熱電発電)により温度差から電気を取り出すことができるため、近年多くの研究が行われている。デバイスの性能向上には、高い電気伝導性と低い熱伝導性を合わせ持つ材料を用いることが好ましい⁽¹⁴⁾。例えば、数10 nmピッチの円柱孔を有する基板(ナノテンプレート)にデバイスを作製することで、理論上熱伝導のみを選択的に抑制することが可能である^(18, 46)。しかしながら、従来の手法を用いると性能は高いが屈曲性の乏しい材料になってしまう。薄膜型デバイスの実利用を考慮すると、材料及びデバイスに屈曲性を付与することが必要不可欠となってくる。高分子材料は熱伝導率が低く塗布が可能で屈曲性も高く、材料の選定により様々な性能を付与することが可能である^(44, 58, 59, 67)。そこで円柱孔構造体を作製する手法として、BCPのマイクロ相分離を利用した⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾。相分離処理を施したBCPにUV照射や、プラズマエッチング処理を行うことで、任意のユニットのエッチング処理が可能である。しかし、多くのBCPは有機材料であり、UVやプラズマエッチングに対する耐性に乏しく、構造体を形成できても耐熱性に乏しいことから熱電変換素子の基板材料としては不向きであった。そこで本章では耐エッチング性、耐熱性を有する無機-有機ハイブリッド型BCPであるポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)⁽⁶⁷⁾を用いて、ナノポーラス構造作製プロセスを検討し、熱電変換材料用ナノテンプレートとしての構造体の最適化を試みた。上記、ポーラス熱電半導体材料の物性評価さらには素子化して熱電特性を測定、ナノポーラス構造の熱電特性向上に与える効果を考察した。

2.2 ミクロ相分離

高分子 A、B を連結したブロックコポリマーを **Fig. 2-1** に示す。ミクロ相分離とは A 鎖と B 鎖が独自に凝縮して分れようとするが、連結されているため巨視的には分れられず、それぞれミクロに A 相と B 相に分かれることである。ミクロ相分離の分れ方は成分組成に依存し、**Fig. 2-1 (a) ~ (d)** に示すように構造は変化する。A と B の鎖長が等しい場合は結合点が 2 次元平面状に並び、相の境界面は平らになり **Fig. 2-1 (a)** に示すようなラメラ構造となる。どちらか一方が長い場合は **Fig. 2-1 (b)** のようなラメラ構造と **Fig. 2-1 (c)** の柱状構造が混在した共連続構造となり、長さの差が大きくなるほど **Fig. 2-1 (d)** のような球状構造へ転移する原理である⁽⁷¹⁻⁷³⁾。

ミクロ相分離を誘起させる方法として、熱処理によるアニール処理と溶媒雰囲気下におけるソルベントアニール処理が挙げられる。本論文では、**Fig. 2-2** に示すソルベントアニール処理を用いた。熱処理による手法とは異なり、ソルベントアニール処理は溶媒雰囲気下で所定時間静置することで気化した溶媒が、ミクロ相分離構造の各ポリマー相に浸透し、膜が膨潤することで構造形成を行う原理である。熱処理によるアニール処理は基板-膜界面から熱が伝わるため再配向は基板-膜界面が支配的となるため一度構造体が基板に対して平行方向に配向してしまうと垂直方向に再配向させるのは困難である。一方で今回用いたソルベントアニール処理は空気層と膜表層との相互作用が強く一度基板と平行方向に配向してしまっても膜が膨潤した際に膜表層部から自由体積が増加するため垂直方向へ再配向が生じる。よって、本論文では本手法を利用した。

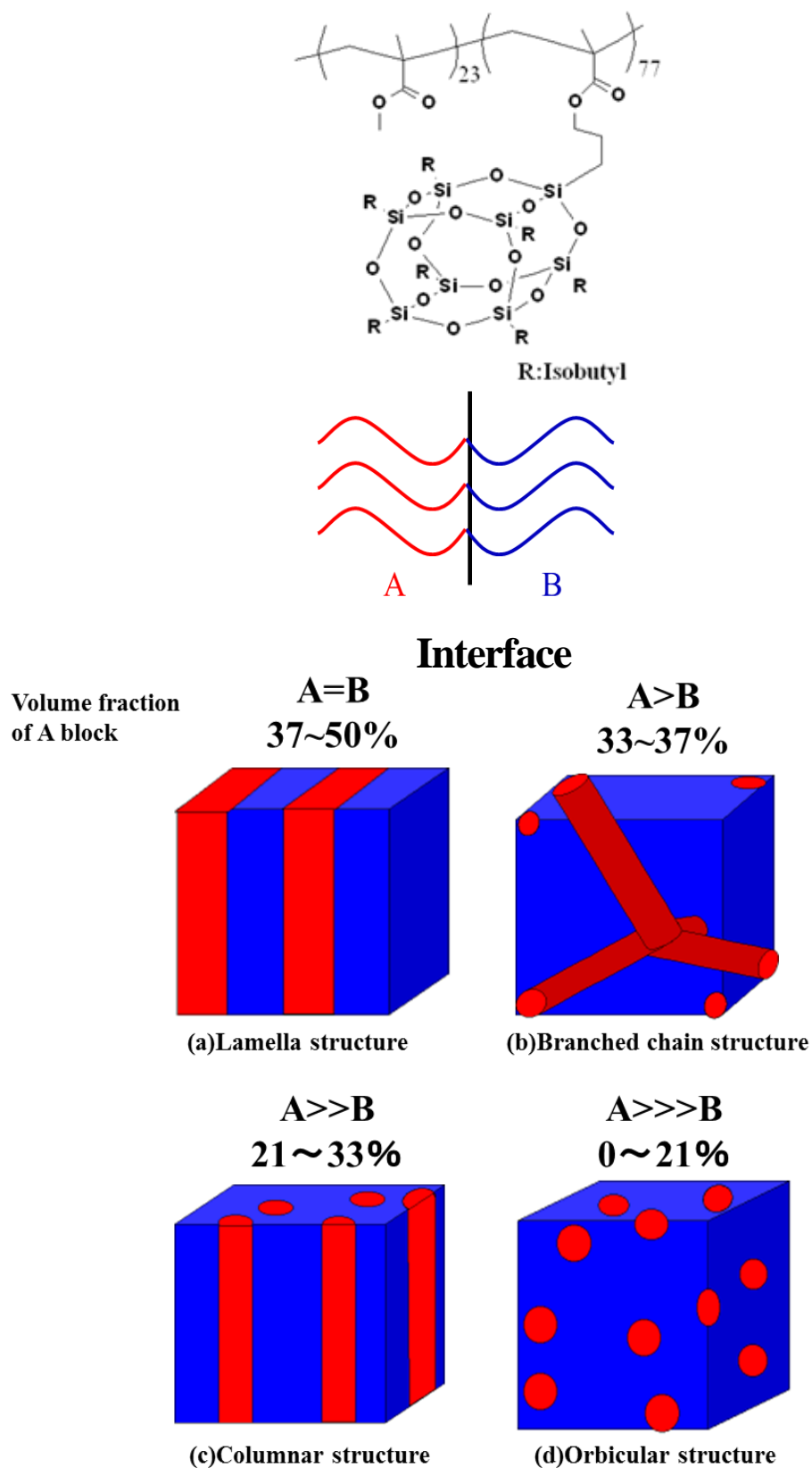


Figure 2-1. Schematic illustration of microphase-separation structure.

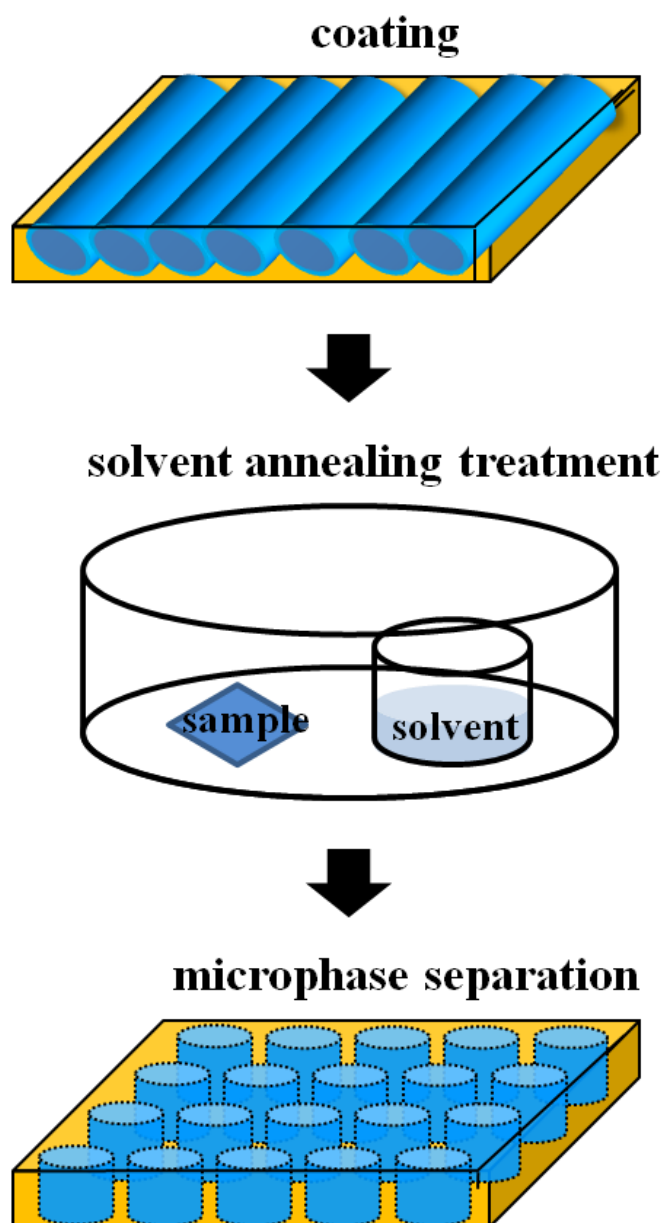


Figure 2-2. Schematic illustration of solvent annealing process.

2.3 酸素プラズマエッチング

反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) はドライエッチングに分類される微細加工技術の一つである。RIE 装置の概略図を **Fig. 2-3** に示す。処理の方法として RIE 装置をスタートさせると、チャンバ内を真空ポンプにより排気し、真空度を高める。次にサンプルなどを置いたステージ側から高周波電源をかけてやることで気体中に強い電界を印加させ、絶縁膜破壊を生じさせる。高周波をかけることにより、チャンバ内に入ったガスはそれぞれプラスイオンとマイナスイオンに分かれ、プラズマ状態をつくる。そして、サンプル側に負の電荷をかけることでプラズマとサンプルのステージ側との電位差が生じる。これをシース電位と呼んでいる。シース電位はプラスイオンを加速させる働きがあり、また、ステージ側に高周波 (W) をかけることにより、プラスイオンを垂直にサンプルに衝突させることが出来る。

本論文で用いた BCP であるポリメタクリル酸メチル (polymethylmethacrylate: PMMA)-*b*-ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキ酸 (polymethacrylate polyhedral oligomeric silsesquioxane: PMAPOSS) PMMA-*b*-PMAPOSS の MMA ユニットはほとんどすべてのガス種に対してエッチングされやすい。一方、POSS ユニットは炭化水素系材料と比較して酸素プラズマに対するエッチング耐性が高い⁽⁷⁴⁾。そのため酸素プラズマを用いて選択的なエッチングを行えるため酸素ガスによる RIE でポーラスフィルムを作製した。

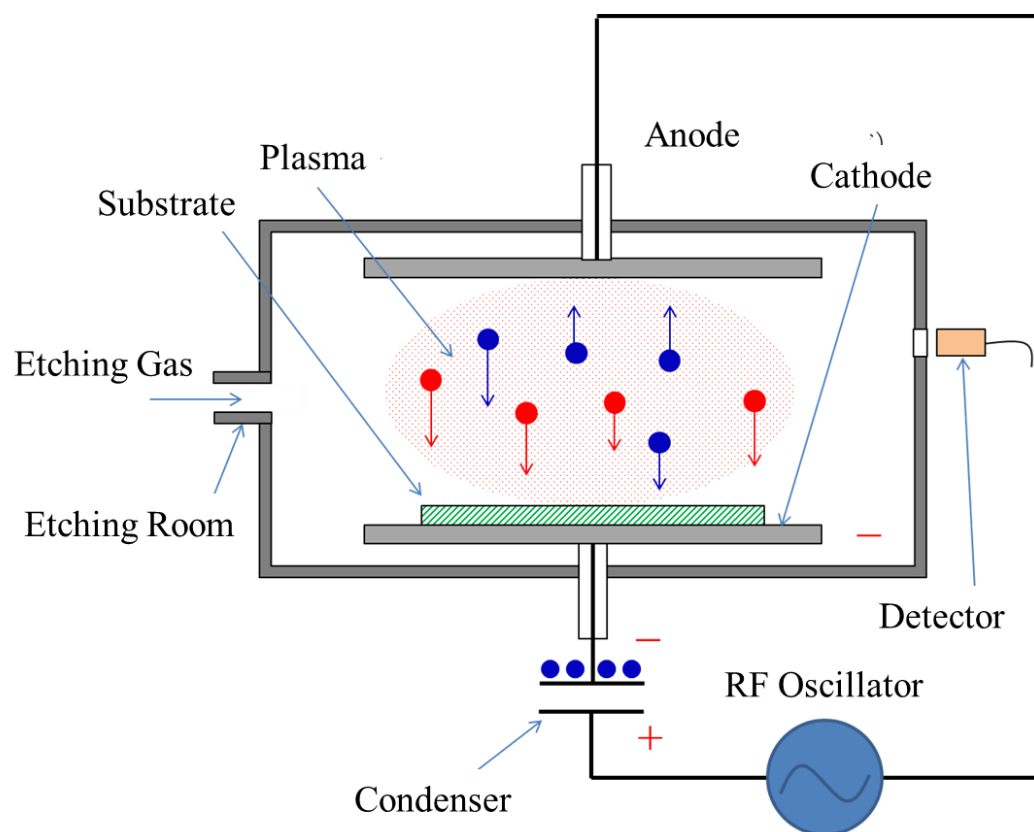


Figure 2-3. Schematic illustration of reactive ion etching equipment.

2.4 同軸型真空アーク蒸着法

高い熱電物性を有するナノ構造熱電薄膜を作製するには、使用する原材料の組成ずれが小さく、高い精度で膜厚を制御する成膜方法が好ましい。一般的な熱電材料の薄膜化には、化学蒸着法または物理蒸着法による成膜法が最も有効である。特にビスマステルライド系の成膜方法には、有機金属気相成長法 (MOCVD)^(75,76)、Pulse Laser Deposition (PLD)^(77,78)、めっき⁽⁷⁹⁾、真空蒸着法、フラッシュ蒸着法⁽⁸⁰⁻⁸²⁾、塗布技術^(53, 83)などが報告されているが、本論文では、同軸型真空アーク蒸着法を用いて成膜した⁽⁸⁴⁻⁸⁷⁾。MOCVD、PLD は特性のよい膜が得られるが、運用コストが高価であることが難点である。めっきは大面積化ができ、低コストで運用できるが不純物が混入しやすく材料の純度を上げることが難しく、そのため作製した薄膜の特性が不十分である。また真空蒸着法は化合物薄膜を生成する場合、一般的に融点の低い物質から蒸発して膜の組成が変わってしまうため、熱電薄膜を得ることが難しい。フラッシュ蒸着法は真空蒸着法と比較して組成ずれの小さい薄膜の作製が可能であるが、今回の研究に利用するようなナノレベルで高精度での膜厚制御は難しい。これらの成膜法に対し、同軸型真空アーク蒸着法は、アーク放電出力と放電回数を制御することで放電1回ごとの成膜レートを調整できるため、高い膜厚精度を達成することが可能であるため本論文のナノ構造テンプレート上に精度よく成膜する方法として適している。

本論文で使用した同軸型真空アーク蒸着源 (ULVAC) の概略を **Fig. 2-4** に示す。チャンバ内部は、基板支持台とターゲットから構成される。ターゲットと基板との距離は150 mm とした。**Fig. 2-5** は、この蒸着源の作動するイメージを概念的に描いている。ターゲットがカソード電極に接続され、ターゲットの周囲には内側から順に絶縁碍子、トリガ電極、アノードが同軸上に配置されている。ターゲット、絶縁碍子、トリガ電極は密着させている。アノードは電氣的に接地されている。動作方法は、所定の真空度まで真空引きした系内でトリガ電極より沿面放電により電子を発生させ、トリガをかける。その後、外部のコンデンサに充填させた電荷を一気にカソード電極 (ターゲット) に放電させ、ターゲットを液化→気化→プラズマにして基板に飛来・付着させる。この充放電の繰り返しにより基板への蒸着を間欠的に行う^(88, 89)。特徴として、デジタル的に膜厚を制御することができる。基板上に緻密で密着性の良い膜を形成できるなどがあげられる。

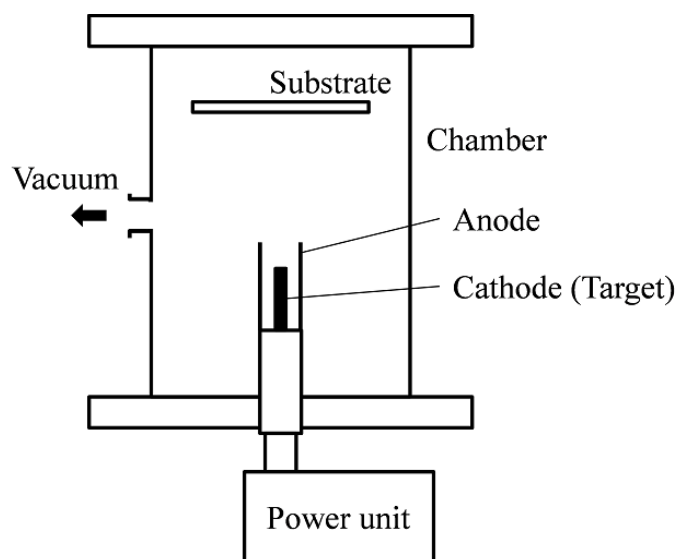


Figure 2-4. Schematic illustration of coaxial type vacuum arc evaporation source.

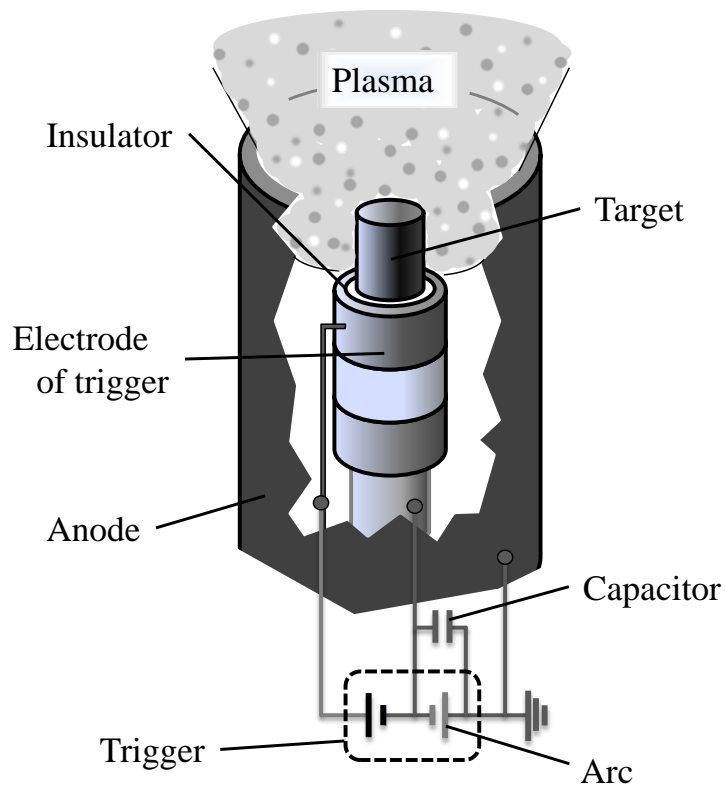


Figure 2-5. Schematic view of coaxial type vacuum arc evaporation source.

2.5 熱電薄膜のアニール処理方法

本論文ではビスマステルライド薄膜の高性能化のために、アニール処理を行った。Fig. 2-6 にアニール炉の概略図を示す。チャンバの周囲にヒータが配置されている。サンプルの温度は、チャンバ内の熱電対で測定した。雰囲気ガスにはアルゴンガス (純度: 99.999 %) 及び水素 5 % 混入アルゴンガス (純度: 99.999 %) を用いた。サンプルをアニール炉の中央に設置し、ロータリポンプにより 1.0 Pa まで排気する。アルゴンガスで 2 回パージを行った後、水素ガスを大気圧になるまで導入する。アニール炉内が大気圧になった時点で、フロー弁を開き 0.1 L/min の流量でガスを炉内に供給した。アニール温度は 5 K/min で昇温し、所定の温度で 1 時間保持した。アニール後、ヒータ電源を切り、ガスを供給しながら自然冷却する。アニール炉内の温度が 25 °C 以下に達した後、サンプルを取り出した。

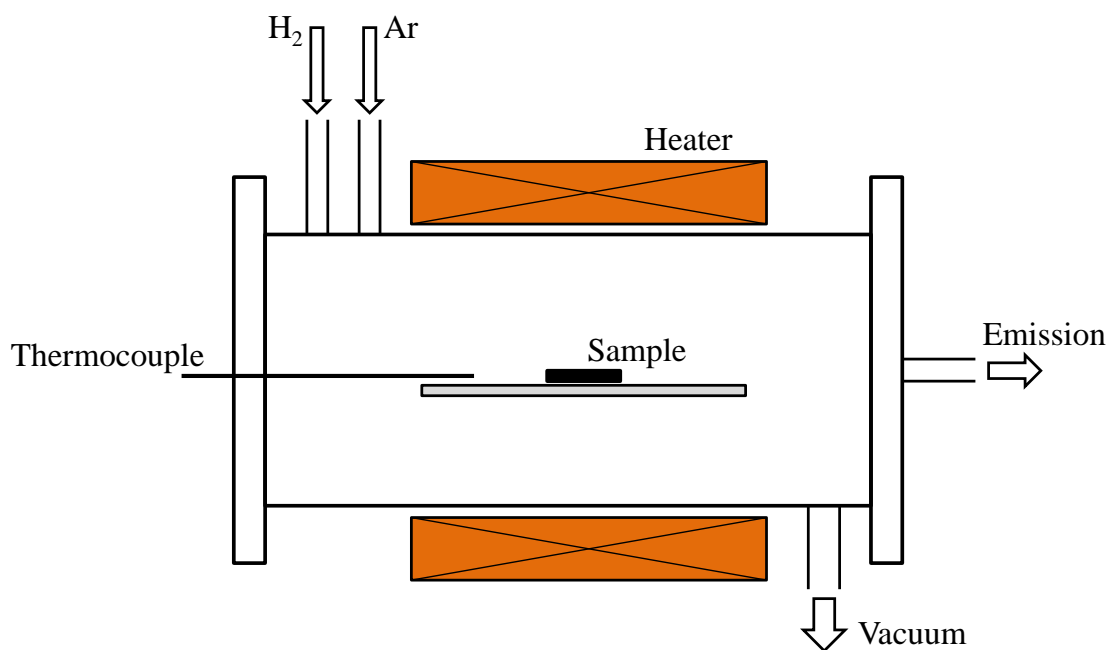


Figure 2-6. Schematic illustration of annealing furnace.

2.6 薄膜評価方法

2.6.1 AFM

作製したサンプルの表面観察には原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を利用した。AFM はカンチレバーの先端に取り付けられた探針と試料に作用する原子間力を検出する顕微鏡である。AFM の構成図を **Fig. 2-7** に示す。測定方法には、コンタクト AFM とノンコンタクト AFM があり、コンタクト AFM 測定は探針を試料表面に微小な力で接触させカンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離 (Z) をフィードバック制御しながら水平 (X, Y) に走査することで表面形状を画像化する原理である。ノンコンタクト AFM 測定は、圧電素子によってカンチレバーを上下に振動させながら試料表面の数ナノメートルまで近づけ、両者の間に働く原子間相互作用による力を検出し、一定の距離を保つことで表面形状を画像化する原理である。今回は相分離後の平滑なサンプルにおいて PMMA 部と PMAPOSS 部の相分離構造について評価するため位相像の測定が可能なノンコンタクト AFM 測定を用いて薄膜のモルフォロジーを評価した。

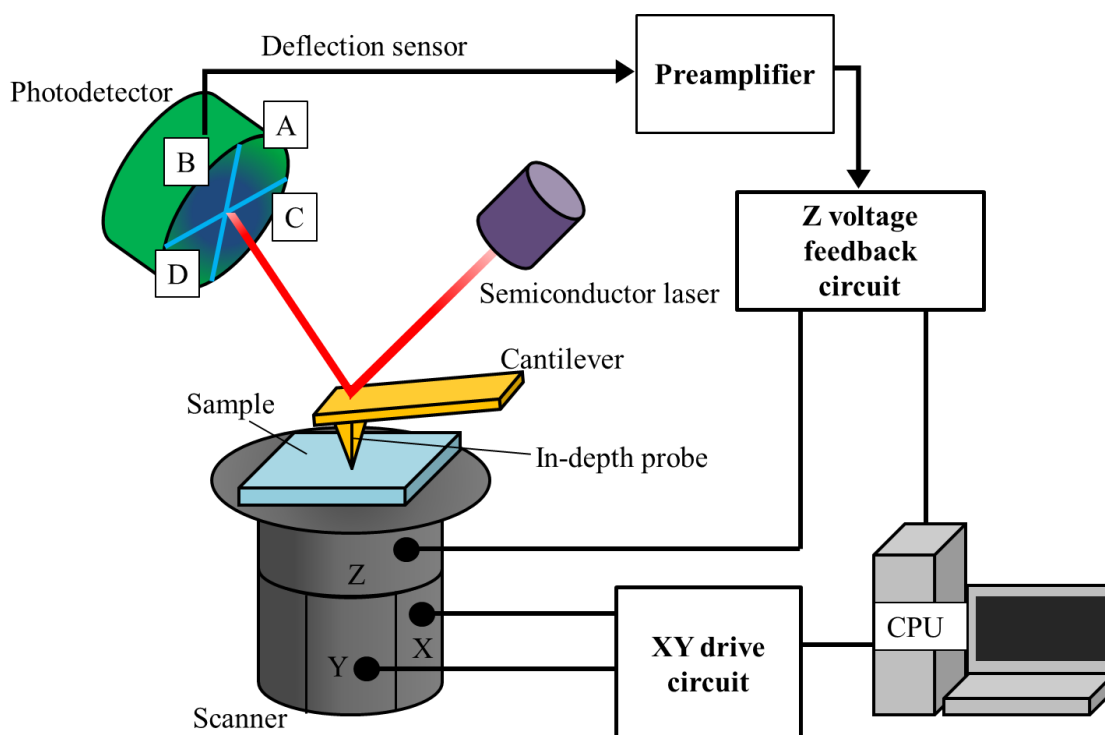


Figure 2-7. Schematic illustration of atomic force microscope configuration.

2.6.2 走査型電子顕微鏡

(FE-SEM: Field Emission - Scanning Electron Microscopy)

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、高真空中 (10^{-3} Pa 以上) で試料に電子線を照射したときに放出される2次電子などを検出することにより、その信号を処理して試料の拡大画像 (10 ~ 50 万倍) を得る方法である。特に、電界放射型電子銃 (FE: Field Emission) を使用して高倍率での解像度を向上させたタイプを FE-SEM という。Figure 2-8 に示すように、まず電子銃で作られた電子線束を集束レンズ、対物レンズを用いて集束し、さらに走査コイルで2次元的に試料表面を走査する。これによって試料面から発生する2次電子を2次電子検出器 (シンチレータ) で集め、光電子増倍管によって電気信号に変えて増幅、信号を電子プローブと同期してモニターに出力することで2次元的な走査像を得る。特徴は、光学顕微鏡と比べて、焦点深度が二桁以上深いことから、広範囲にわたってピントの合った立体的な像を得ることが出来る点が挙げられる。しかし、対象物の表面形状は把握しやすいが、対象物の内部に関する情報は基本的に得られない。ただし、切断や研磨、破断などの方法で断面を出すことで内部観察も可能である。

本論文ではFE-SEMを用いて成膜したポーラス薄膜及びマイクロポーラス熱電薄膜の表面及び断面画像を観察し、モルフォロジーを評価した。

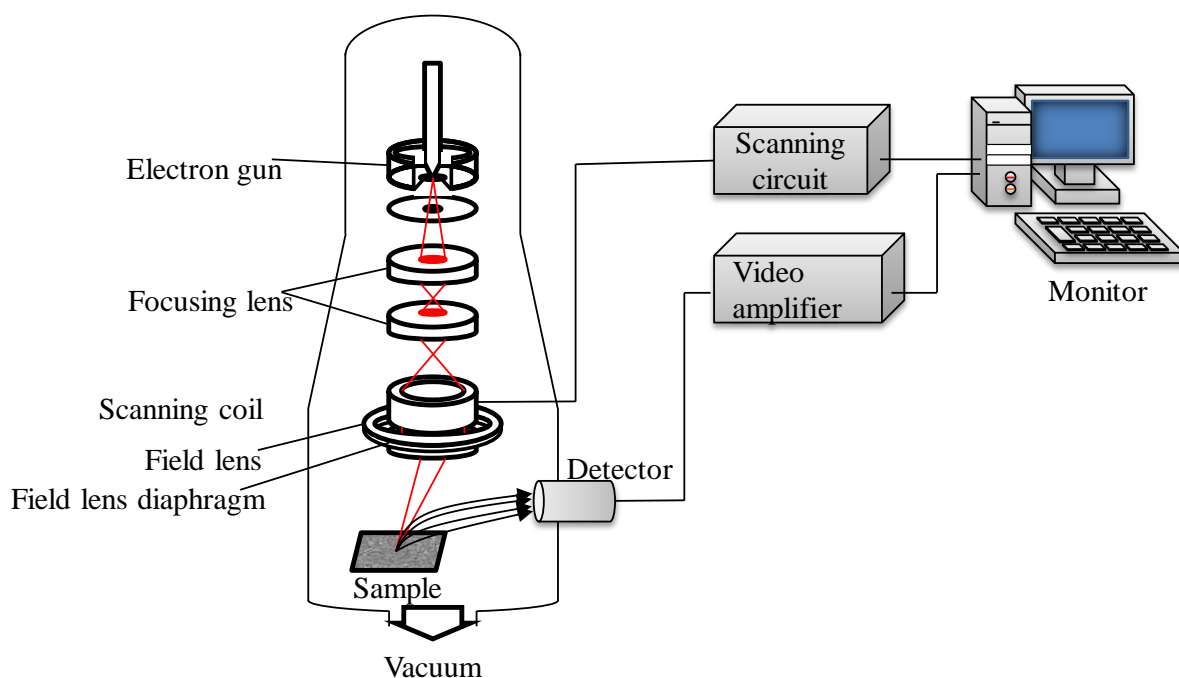


Figure 2-8. Schematic illustration of scanning electron microscopy.

2.6.3 エネルギー分散型 X 線分光法

(EDS:Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) は分析電子顕微鏡の最も基本的な組成分析機能として古くから利用されてきた。EDS はその分析技法に特に大きな変化はないが、組成分析に関して分析電子顕微鏡の中で最も信頼性の高い手法として現在でも使用されている。Fig. 2-9 に EDS 検出システムのブロック図を示した。EDS は材料が放出する特性 X 線を検出することにより元素を特定するため、非破壊分析法に分類される。特性 X 線は元素固有のエネルギーを持っており、試料に電子ビームを入射した際に放出される。このとき、内殻の電子がフェルミエネルギーより高い順位にたたきあげられ、電子軌道内にできた空孔 (ホール) が外側の軌道の電子によって埋められる際に、余分なエネルギーとして放出されるのが特性 X 線である。一般的に、原子番号の増加とともに特性 X 線の発生確率 (蛍光吸収率) は増大するため、B ($Z=6$) から U ($Z=92$) までの原子を測定可能である。本論文では、アークプラズマ蒸着法により成膜したビスマステルライド系の材料の組成を調べることで、組成ずれの少ない適切な成膜条件を求めた。本論文で用いる材料の元素は、主に Bi、Te、Sb、Se であるため十分に分析が可能である。

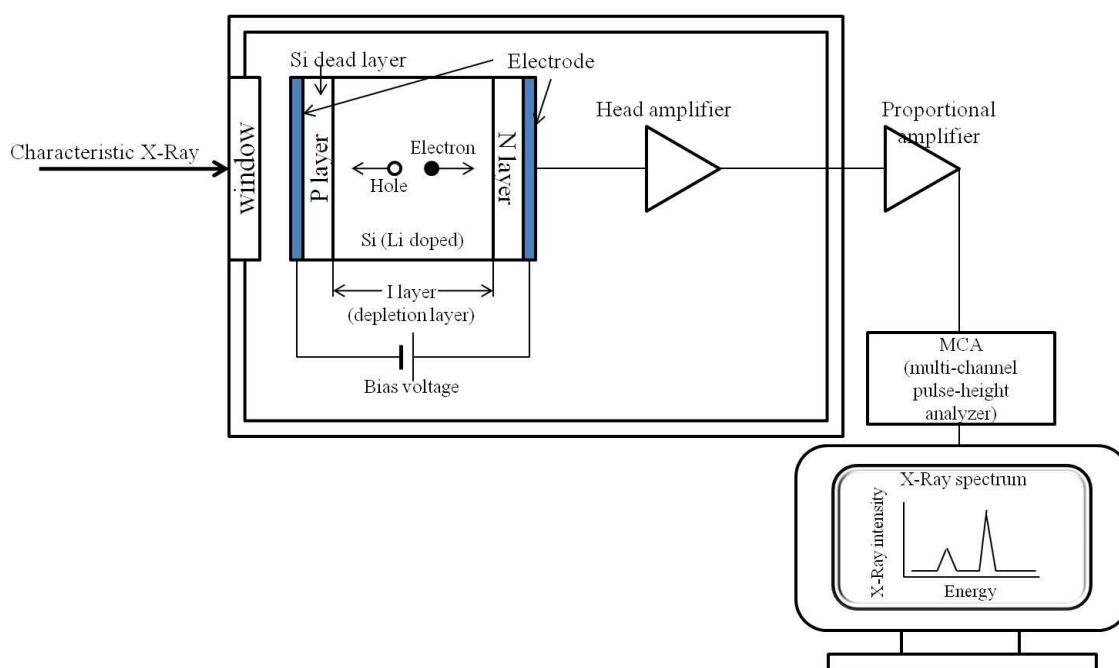


Figure 2-9. Block diagram of energy X-ray dispersive spectroscopy.

2.6.4 X 線構造解析

試料に X 線を入射したとき、得られる X 線の情報から結晶性物質の同定や格子定数、結晶構造などの情報を得る手法が X 線回折法 (X-ray Diffraction: XRD) である。X 線は可視光 (波長約 3600 ~ 8300 Å) のように目で見ることができないが、可視光と同じ電磁波の一種である。回折実験に用いる X 線の波長は 0.5 ~ 10 Å と極めて短く、エネルギーが高い。この X 線の波長はちょうど原子間距離や原子の大きさに相当するオングストロームオーダーである。このため、X 線を結晶に照射すると、X 線は振動数 ν と波長 λ を持つ電磁波であり、光の速度で直進し、その進行方向に垂直な平面に広がりを持つ交番電場を伴っている。原子と衝突すると、核外電子は X 線の交番電場によって X 線波と同じ振動数で強制振動させられる。電子が振動すると、その振動周期と同じ周期の電磁波が電子から放射され、電子を中心に球面状に広がっていく。これをトムソン散乱という。トムソン散乱によって発生する X 線波、照射 X 線と同じ波長の X 線であつ一定の移送の関係があることから、トムソン散乱は干渉性散乱といわれる。この散乱 X 線は、入射 X 線と波長が等しく、2 次 X 線とも呼ばれる。散乱 X 線の強度は全空間について等しいことが知られている。電子によって散乱された X 線は互いに干渉した結果、物質の外に出ていく。この現象をまとめて回折という。結晶が回折を起こすとき、空間的に不連続な 2 次 X 線を与え、それぞれがあたかも結晶面からの鏡の反射のように考えられるため、X 線反射という用語もしばしば使われる。結晶構造の解析に X 線が用いられるのは、X 線の波長が原子の大きさや原子間距離と近いためであり、可視光のスペクトルを得るために可視光の波長と同程度のスリットを設けたガラス面を使って分光することと同様の手法である。X 線は、数 kV を X 線管にかけて高電圧で加速された電子が陽極の物質に衝突して内殻の電子をたたき出し、そこへ上の準位から電子が落ちてきて発生する特性 X 線として取り出される。陽極には Cu や Mo を使った X 線管が常用されている。Fig. 2-10 に XRD の概要図を示す。試料に入射 X 線の角度を変えながら入射すると、ある角度で干渉により強い回折が起こる。この干渉が起こる条件はブラッグの法則で与えられる。このピークの位置と強度により、試料の結晶性、配向を知ることができ、結晶配向のデータベースから実験結果を照合することにより試料の結晶状態を同定する。本論文ではフラッシュ蒸着したビスマステルライド系の薄膜を XRD による結晶構造と EDS の元素組成と合わせて薄膜の材料を定性

的に同定する。

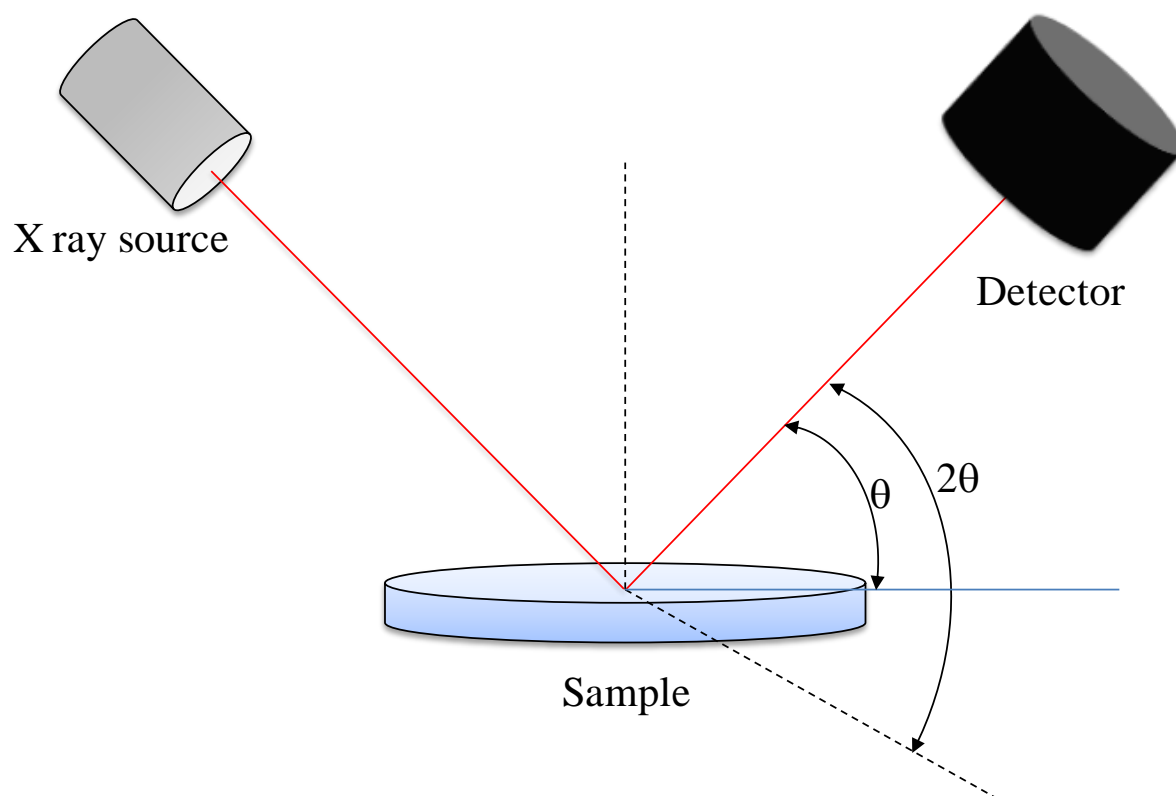


Figure 2-10. Schematic of X-ray diffraction.

2.7 熱電薄膜の物性評価方法

ビスマステルライド系薄膜の物性評価として、電気伝導率 σ 、移動度 μ 、キャリア濃度 n 、ゼーバック係数 S 、熱伝導率 κ を測定した。

2.7.1 電気伝導率の測定

電気伝導率は、四探針法を用いて測定した。四探針法は一定電流を印加する電極（電流電極と試料表面との間）で、界面現象のために接触抵抗と呼ばれる電圧降下が生じるため、それを排除し、試料の真の体積抵抗率を求めるために用いられている手法である。本手法では、電流印加端子と電圧測定端子とを分離することにより、接触抵抗の影響をとり除き、高精度な測定が可能である。そのため本論文では作製したビスマステルライド系薄膜の電気伝導率は体積抵抗率計（三菱化学アナリテック製、ロレスタ GP）で測定した。先端が針状になった 4 本のプローブを薄膜試料に接触させる。外側の 2 つの端子間に直流電流を流して、内側の 2 つの端子間の電圧を測定する。端子の間隔は 1 mm とした。

2.7.2 ホール効果測定

ホール効果とは、物質中に流れる電流に垂直方向に磁界を加えると電流と磁界に垂直な方向に電界が生じる現象である。

まず、 n 形半導体を用いてホール効果の原理を説明する。 n 形半導体における電子の運動を **Fig. 2-11** に表した。**Fig. 2-11 (a)** は磁界を加えない状態であるため、マイナスの電荷を持った電子は電流と逆方向に動く。この状態に磁界を加えた直後では、フレミング左手の法則により、**Fig. 2-11 (b)** の電子の矢印の方向にローレンツ力の影響を受けて、電子は左側に溜まる。それゆえ左側は電子によって負に帯電し、右側は正に帯電する。すると半導体内で右側と左側とで電位差が生じ、**Fig. 2-11 (c)** のように右から左の方向へと電界が発生する。この電界は電子に影響し、電子を正に帯電した右側へ引き寄せる。電界により電子が受ける力とローレンツ力が釣りあうことにより、電子が左右に移動しなくなり定常状態となる。この現象をホール効果と呼ぶ。このとき発生した電界をホール電界 E_H と呼び、それにより発生する電圧をホール電圧 V_H と呼ぶ。 P 形半導体の場合では、キャリアは正孔であるが、フレミング左手の法則により電子と同じ方向に動く。

次に先ほど述べたホール電圧 V_H について求める。そこで式 (2-1) のように電流を I 、磁束密度を B 、試料の厚さを D とすると、ホール電圧 V_H は

$$V_H = \frac{R_H IB}{D} \quad (2-1)$$

となる。この R_H はホール定数 (ホール係数) と呼ばれ、物質の種類、温度などできまる。

(2-1) 式よりホール定数 R_H は、

$$R_H = \frac{V_H D}{IB} = \frac{1}{qn} \quad (2-2)$$

となる。 q はキャリアの電荷 (正孔の場合は正、電子の場合は負) であり、 n は電子密度である。この (2-2) 式より R_H が負であれば n 形半導体 (正であれば p 形半導体) である。この (2-2) 式より、ホール移動度 μ は

$$\mu = R_H \sigma \quad (2-3)$$

となる。ただし、 σ は電気伝導率であり、 σ は、

$$\sigma = \frac{I}{DV_H} \quad (2-4)$$

となる。

これらの原理を利用した測定方法をホール効果測定と呼び、半導体における基本的な物性である電気伝導度、キャリア密度、ホール移動度を得ることができる。キャリア密度とホール移動度においては、試料を温度変化させることにより、それぞれの温度依存性についての情報 (高温や低温での動作が可能かどうか) を得ることが出来る。

本論文ではナノメトリクス・ジャパン株式会社製 (装置名: ホール効果測定装置、HL5500PC) の装置を用い 0.51 T の磁場を加えた時の電気伝導率、ホール移動度、キャリア濃度を測定した。

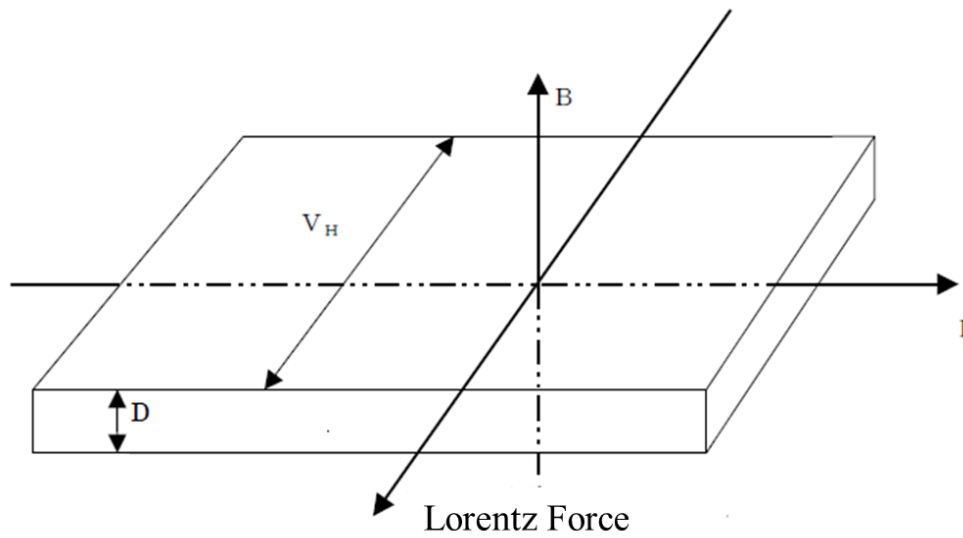
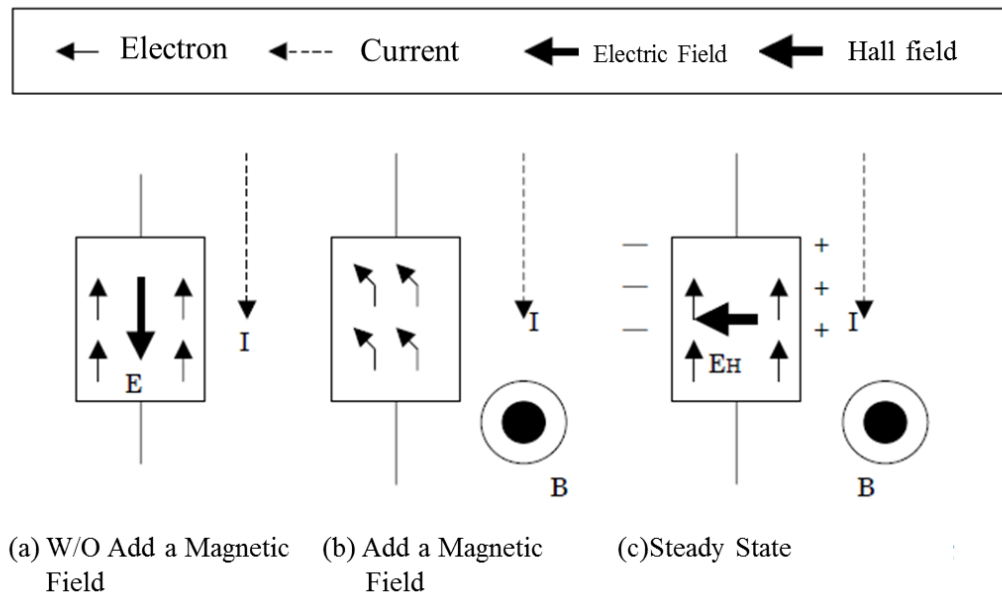


Figure 2-11. Schematic illustration of hall effect.

2.7.3 ゼーベック係数の測定

ゼーベック係数測定装置の概略図を **Fig. 2-12** に示す。ゼーベック係数は、サンプルの片方をホットプレート上で加熱し、サンプルの両端に 10 ~ 20 K の温度差を与えた時に発生する起電圧を測定し、式 2-5 により算出した。

$$S = - \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (2-5)$$

ここで、 ΔE [V] は起電圧、 ΔT [K] は温度差である。温度測定には、細線抵抗が小さいと考えられる、クロメル-アルメル熱電対を用いた。

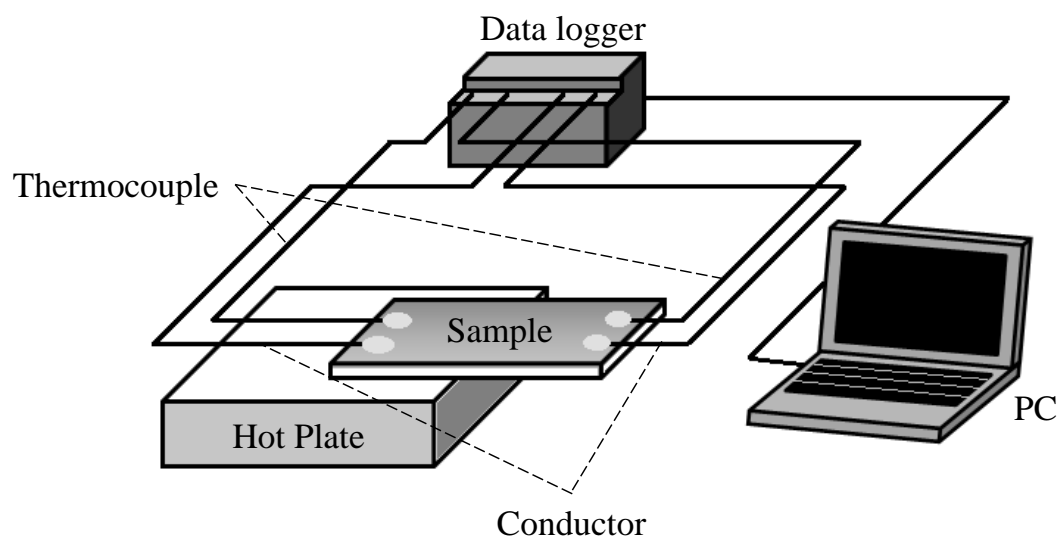


Figure 2-12. Schematic illustration of seebeck coefficient measurement system.

2.7.4 熱伝導率

2.7.4.1 3 ω 測定原理

3 ω 法は測定対象に対して制限が少ない熱伝導率測定方法の一つである^(82,90,91)。これは、測定する薄膜のサンプル上に接した金属細線に角周波数 ω の交流電流を流し、金属細線の温度振幅の角周波数依存性(3 ω 信号)を測定して熱伝導率を求める方法である。膜厚方向の熱伝導率測定には、3 ω 法の他にもさまざまな測定方法が報告されているが、それらの測定方法は、多くが薄膜の熱拡散率を求め、薄膜の比熱容量と密度から熱伝導率を見積もるため、それらの物性の誤差が伝播する。3 ω 法は薄膜熱伝導率測定の中でも、熱伝導率を直接測定できるという利点があり、実績も多く信頼性が高いため、本論文では3 ω 法を用いて熱伝導率を測定した。3 ω 法による系伝導率測定用サンプルの作製プロセスを **Fig. 2-13** に示す。

Bi_2Te_3 は縮退系の熱電半導体材料であり、純金属に近い電氣的な特性を有している。そのため、金属細線を直接 Bi_2Te_3 ナノ薄膜の上に作製すると、交流電流を流した時に金属細線だけでなく Bi_2Te_3 薄膜にも流れ、測定ができない。そこで、 Bi_2Te_3 薄膜上に絶縁膜となる SiO_2 薄膜を作製することで、3 ω 法を実施した。

2.7.4.2 測定サンプルの作製

本論文では Bi_2Te_3 薄膜上に SiO_2 薄膜を作製する際に電子ビーム蒸着用電子銃を用いた。電子ビーム蒸着とは、真空中で電子銃から発生する電子ビームを蒸発材料に照射し、加熱・蒸発させ、基板やレンズ等の被成膜物へ薄膜を形成する方法である。あらかじめ所望の蒸着材料をチャンバに入れ、チャンバを真空にし、所定の真空度に到達すれば、電子ビーム源であるタングステンのフィラメントに加熱電流を流し、電界を印加することにより電子ビームを引き出す。その電子ビームを蒸着源に照射することにより、蒸着材料が高温になり蒸発する。この蒸発した材料がチャンバ内に設置された基板に沈着することにより成膜が行われる。蒸着材料を蒸発させる方法として抵抗加熱による方法があるが、電子ビームを用いることにより蒸着源をより高温とすることが出来るため、高融点材料も蒸着することが出来ることが特徴である。

測定対象となる薄膜が作製されている基板とリファレンス基板上に、ヒータと温度センサを兼ねる金属細線を成膜する。本論文では真空蒸着法を利用してシャドーマスクによる金属

細線の作製を行った。3 ω 法の金属細線幅は解析時の仮定より細線長さに対して 100 分の 1 程度とする必要がある。金属細線はサンプル表面を加熱するヒータの役割を果たすため、ある程度の電気抵抗を有する必要がある。(本論文では 20 Ω 程度)。本論文では、金属細線の長さを 2 mm、線幅を 20 μm とした。シャドーマスクが輻射熱でめくれることを防ぐためにカバーマスクとして、板厚が 300 μm 、線幅 500 μm のものを利用した。**Fig. 2-13** に示したプロセスのように測定対象の上にシャドーマスクを置き、その上にカバーマスクを置いて固定する。この時、それぞれのマスクのセンターが一致するように配置し、真空蒸着装置でアルミニウムを蒸着する。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-3} Pa 以下にすることで、アルミニウム蒸気がサンプルに届くまで弾道的に蒸発して、シャドーマスクの形状を転写する。アルミ線の仕込み量は 0.1 g とし、タングステンフィラメントで 50 A、10 分間通電加熱することで膜厚 160 ~ 200 nm のアルミを成膜した。

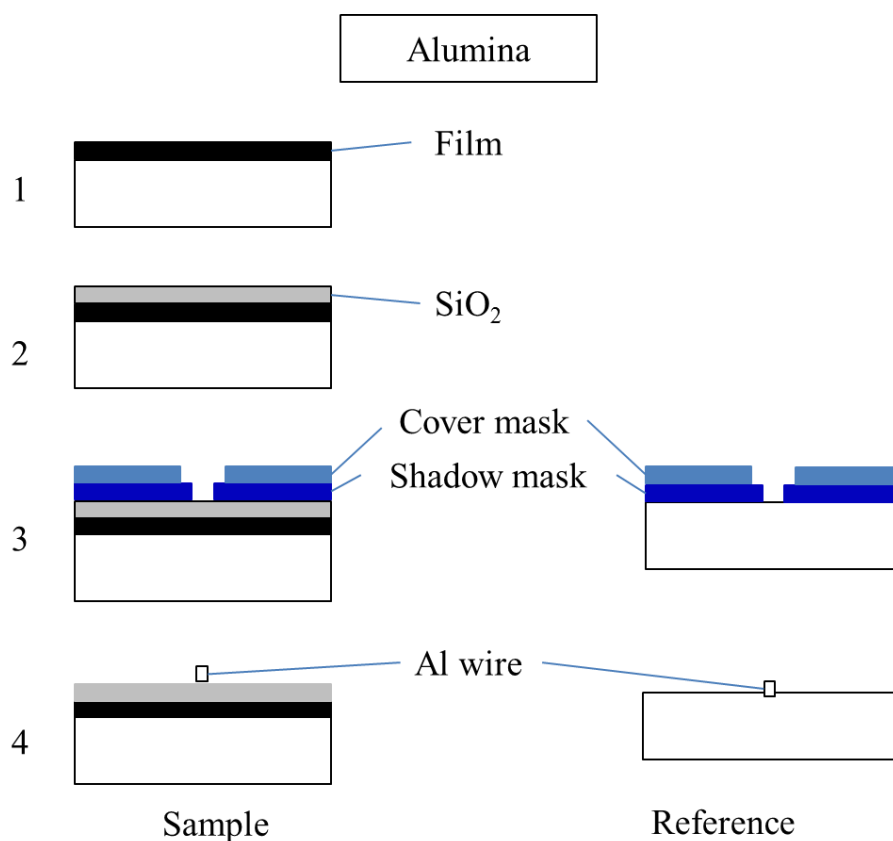


Figure 2-13. Sample preparation flow for 3 ω method.

起するため二硫化炭素、トルエン、アセトン溶媒雰囲気下で 20 時間、相分離処理を行った。相分離後の薄膜をビスマステル系材料の熱伝導率低減に効果的な構造にするために RIE によるエッチング処理を行った。RIE は (Samco 株式会社製、RIE-10NR) を用い処理条件として、エッチングガスに酸素、エッチング時の RIE 装置内圧を 5 Pa、出力 250 W、ガス流量 10 sccm の条件下、各種処理時間でエッチングしポーラスフィルムを作製した。作製した薄膜の表面構造は SEM (日本電子株式会社製、JSM-7000F) 及び AFM (ブルカー・エイエックスエス株式会社製、CP-2) で評価した。

2.8.3 ポーラス熱電薄膜の作製

熱電薄膜作製の蒸着源となるターゲットはホットプレス法により行った。20 μm の p-, n- Bi_2Te_3 原料粒子を真鍮製の金型に入れ、焼結温度を 200 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、大気中で 1 時間保持し、 $\phi 10 \times 17 \text{ mm}$ のターゲットを作製した。作製したターゲットの元素分析結果を **Table 2-1.** に示す。バルク値と比較して、p-, n- 型ともに原材料と大きな組成のずれは測定されなかった。作製したターゲット、絶縁碍子、トリガ電極およびアノードを同軸上に配置し、チャンバを閉じて真空引きを行った。ターゲットと基板との距離は 300 mm とした。チャンバ内の真空度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に到達した時点で、放電電圧を 80 V に設定し 1 秒間隔で成膜を行った。熱電薄膜の成膜レートは p 型で 0.40 nm/回、n 型で 0.40 nm/回とし、250 回成膜することで厚み 100 nm の熱電薄膜を作製した。作製した熱電薄膜の結晶成長を促すためにアルゴン-水素混合ガス雰囲気下、各温度で 1 時間アニール処理を行った。

作製した薄膜の電気伝導率、移動度、キャリア濃度、ゼーベック係数、熱伝導率を測定した。求めた測定値より室温での無次元性能指数 ZT を計算した。作製した熱電薄膜の空隙率は画像解析ソフト (旭化成エンジニアリング株式会社製、AZO2004R173) を用い測定した SEM 像を解析して求めた。

Table 2-1. Atomic composition of p, n-type bismuth-telluride.

Sample	At%
Bulk (p-type)	Bi : 8, Te : 60, Sb : 32
Target (p-type)	Bi : 8, Te : 59, Sb : 33
Bulk (n-type)	Bi : 40, Te : 54, Se : 6
Target (n-type)	Bi : 39, Te : 55, Se : 6

2.8.4 ポーラス熱電薄膜の屈曲性試験

薄膜型熱電変換デバイスは低温排熱の回収を主としており、その排熱源の多くは温水パイプなどの建材や PC 周りの隙間などの電子機器、人体などのヘルスケア部材としての応用などデバイスには薄膜型であること、高い屈曲性を有することが求められる。そのためフレキシブル基板であるポリイミド基板上に作製したポーラス熱電薄膜の屈曲性試験を行った。

屈曲性試験は JIS K 5600-5-1 に準拠して、熱電材料面が外側になるようにフィルムをセットし $\phi 2\text{ mm}$ の円筒を用いて、1~2 秒をかけて 180° に折り曲げ、100、500、1000 回屈曲させた時の塗膜の割れ及び基板からのはがれと電気伝導率より屈曲性を評価した。

2.9 結果と考察

2.9.1 相分離溶媒による構造への影響

熱伝導率を低減するためのナノテンプレートに求められる要求性能としては、1) 熱電変換デバイス作製時における高温処理でナノ構造が変化しないこと、2) 蒸着する熱電変換材料が十分な物性を発現する厚みを確保できるポア深さを有すること、3) 熱伝導率を低減できるポア径とポア間距離を有する構造体が必要である。本項では 1)~3) の要求性能をみたすために耐熱性と耐エッチング性を併せ持つ PMAPOSS ユニットを含む PMMA-*b*-PMAPOSS をスピンコート法で製膜、各種溶媒で 20 時間処理することで相分離を誘起した。Fig. 2-15 に各溶媒で相分離処理を行った時の AFM 像 (表面像、位相像) を示す。

相分離溶媒に二硫化炭素を用いた場合、膜全体に孔径 20 nm のシリンダー構造体を得ることが出来た。本論文で目的とした構造体はシリンダー構造であり、汎用的なポリマーにおいてはシリンダー部分となるポリマーの割合が 21 ~ 33 % の時に理想的な構造ができるとされている。今回用いたポリマーはシリンダー部分の割合が 23 wt % であり狙い通りの構造を作製する事が出来た。一方アセトンやトルエンを用いた際には孔径は 40 nm 程度であったが膜内に不均一な部分や欠陥などが生じている。相分離溶媒にトルエンを用いた場合孔の拡大や連結欠陥などが見られた、これは PMMA ユニットの良溶媒により膨潤したためである。

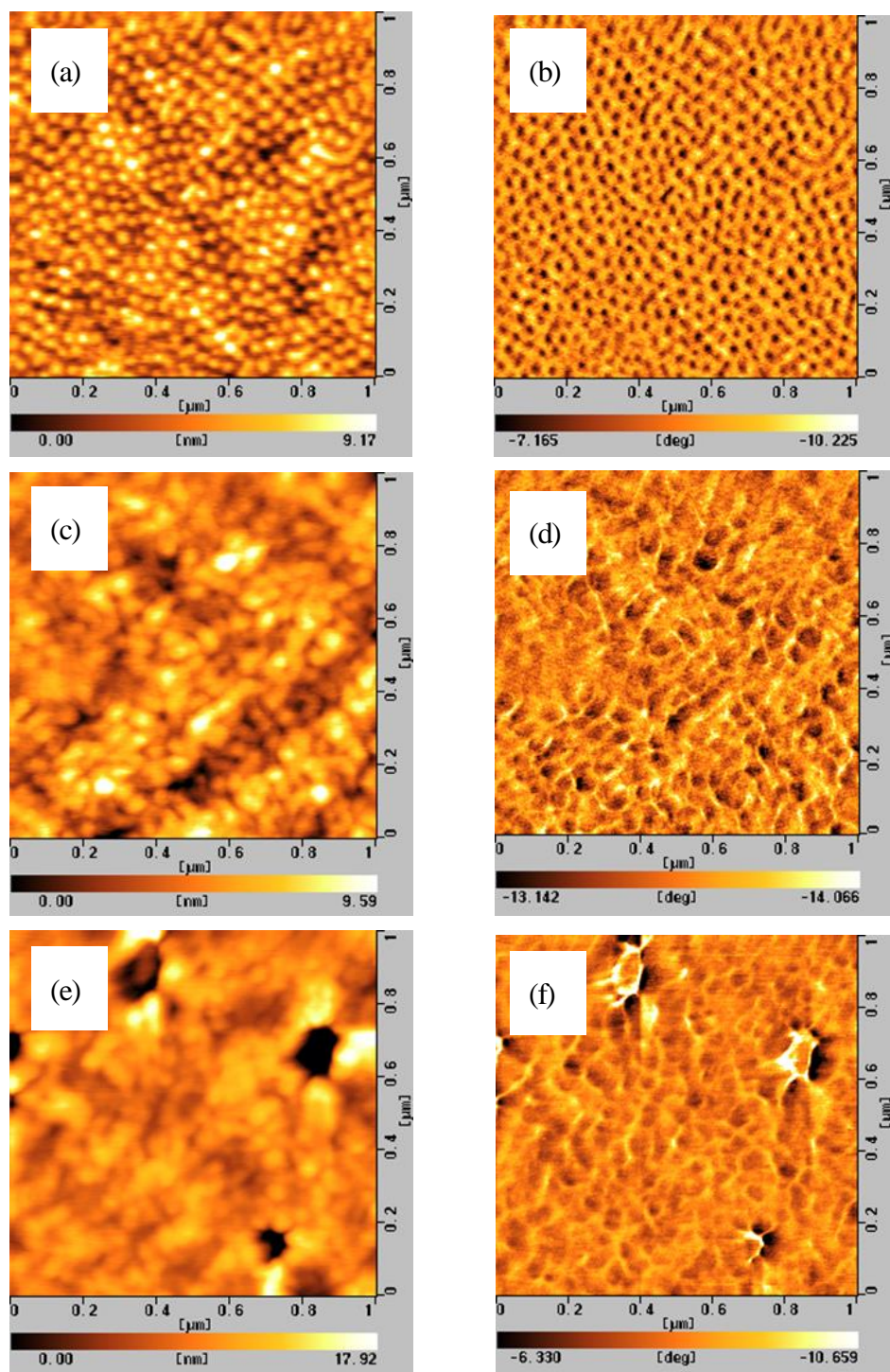


Figure 2-15. AFM surface image of polymer films after micro-phase separation, treated with (a) carbon disulfide, (c) acetone, (e) toluene and AFM phase image of polymer films after micro-phase separation, treated with (b) carbon disulfide, (d) acetone, (f) toluene.

2.9.2 RIE 処理条件によるポーラス構造の最適化

熱電材料のナノ構造化により熱伝導率を低減させるためには、作製したポーラス基板のポア深さより浅い範囲で熱電薄膜を成膜することが必要となってくる。しかしながら、熱電薄膜が薄すぎるとアニール処理により膜内に欠陥や空隙が生じ電気伝導率やゼーベック係数が低下してしまう。過去の研究例でアニール処理により膜内に空隙が生じない膜厚として 100 nm 以上の膜厚が必要であることが分かっているため、本論文ではポア径が小さくポア深さ 100 nm 以上のポーラスフィルムの作製条件を検討した。

Fig. 2-16 (a) に、エッチング時間ごとのポア深さとポア径の関係を **Fig. 2-16 (b) ~ (e)** に、各処理時間で AFM、SEM 像を示す。

これらのポア形成は PMMA ユニットと比較して POSS ユニットは酸素プラズマエッチング耐性が強いいため、選択的に PMMA ユニットのみがエッチングされるためである^(10,15)。エッチング初期の 1 分程度の処理では POSS ユニットはエッチングされておらず相分離後の構造がほとんど残っており、孔径 20 nm、孔深さ 10 nm 程度の構造体が作製できた。しかしながら、孔径は非常に小さいが孔深さが不十分であるため、孔径の拡大と孔深さを深くするためにエッチング時間を増やして処理を行った。**Fig. 2-16 (c), (d)** の SEM 像のようにエッチング時間が増えることで孔径の拡大しそれに伴い孔深さの深い構造体が作成できている。十分なポア深さを得るために高出力で処理を行ったところ、基板の深堀が可能となりポアは深くなったがポア径の広がりも見られた。さらに 15 分処理した膜は、膜厚 50 nm と PMAPOSS ユニットもエッチングされ、ポア深さも浅くなった (**Fig. 2-16 (e)**)。このことから最適な条件として処理時間を 7 分と設定し、ポア径 90 nm、ポア深さ 120 nm のフィルムを得た。次に作製したポーラスフィルムを基板として、ポーラス熱電薄膜を作製した。

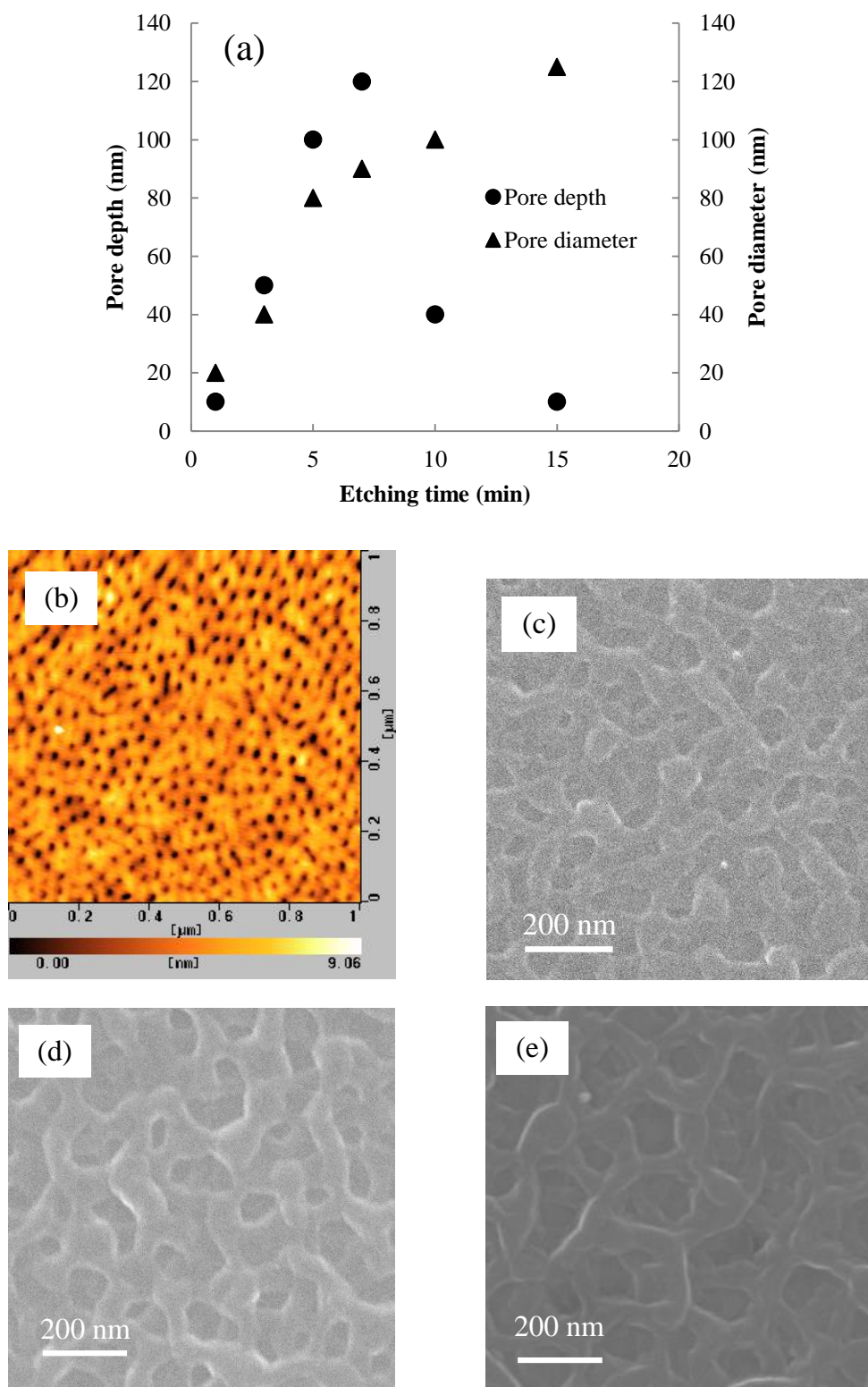


Figure 2-16. (a) Pore depth and diameter of PMMA-*b*-PMAPOSS film etched by oxygen plasma. (b) AFM image of polymer film after oxygen plasma treatment at 250 W 1 min, SEM images of polymer film (c) after oxygen plasma treatment at 250W 3 min, (d) after optimized condition oxygen

2.9.3 ポーラス熱電薄膜の作製

作製した熱電半導体薄膜は単金属ではないため、組成比率を維持して蒸着するのが困難であるとされている。そこで本論文では合金の組成が維持でき、高い精度で膜厚制御が可能な同軸型真空アーク蒸着源を用いた。**Table. 2-2** に薄膜の EDX 測定結果を示す。p-, n 型材料ともに真空アーク放電法で熱電薄膜を成膜することで、組成ずれが少なく高性能の薄膜の作製が可能となった。

Table 2-2 Atomic composition of p-, n- type bismuth-telluride thin films prepared by various evaporation methods.

(a)	Sample	Bi [At%]	Te [At%]	Sb [At%]
	Bulk	8	60	32
	Flash Evaporation	4	70	26
	Arc Plasma Evaporation	9	60	31

(b)	Sample	Bi [At%]	Te [At%]	Se [At%]
	Bulk	40	54	6
	Flash Evaporation	15	77	8
	Arc Plasma Evaporation	42	52	6

2.9.4 ポーラス熱電薄膜の熱電物性評価

2.9.4.1 熱電薄膜のアニール処理条件最適化

作製した熱電薄膜の高性能化のため、各温度で熱電薄膜をアニール処理した際の、サブミクロン構造の有無による熱電特性を **Fig. 2-17** に、アニール処理前後での X 線回折パターンを **Fig. 2-18** に、アニール温度ごとの薄膜の EDS 分析結果を **Fig. 2-19** に示す。アニール温度が高温になるにつれて構造の有無にかかわらず p 型では 250℃ まで、n 型では 300℃ までは電気伝導率が向上した。

電気伝導率は電荷素量 e とキャリア濃度 n 、移動度 μ からなる下式 (2-6) で示され

$$\sigma = ne\mu \quad (2-6)$$

グラフよりアニール処理により移動度が向上したため電気特性が改善した。更なる考察のために結晶構造を評価した。**Fig.2-18** より、アニール前の薄膜はビスマステルルの (015) 面と (1010) 面に由来するピークのみしか観察できなかったが、アニール処理を行うことで、下地のサブミクロン構造の有無にかかわらず Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 に由来する回折ピークが増えピーク強度も大きくなり、アニール処理により結晶成長している。アニールによる結晶成長のため電気伝導率と移動度が向上したと考えられる。一方、 250°C 以上でアニールした p 型薄膜は電気伝導率が低減している、これは **Fig. 2-19** より高温熱処理による Bi や Te の選択的な蒸発による膜組成が変化したためである。また、p、n-型熱電薄膜ともサブミクロン構造を導入することで電気伝導率が低減した。これは **Fig. 2-20** に示すポーラス薄膜の SEM 像からも明らかなようにテンプレート上に熱電薄膜を蒸着することで下地の構造に起因した薄膜の作製が可能となったが、薄膜内に空隙が生じ、その空隙率は p, n 型薄膜で 31.3、33.2 % となった。作製した薄膜の電気伝導率とキャリア濃度より電子の平均自由行程 l_e は式 (2-7) で表すことが出来る。

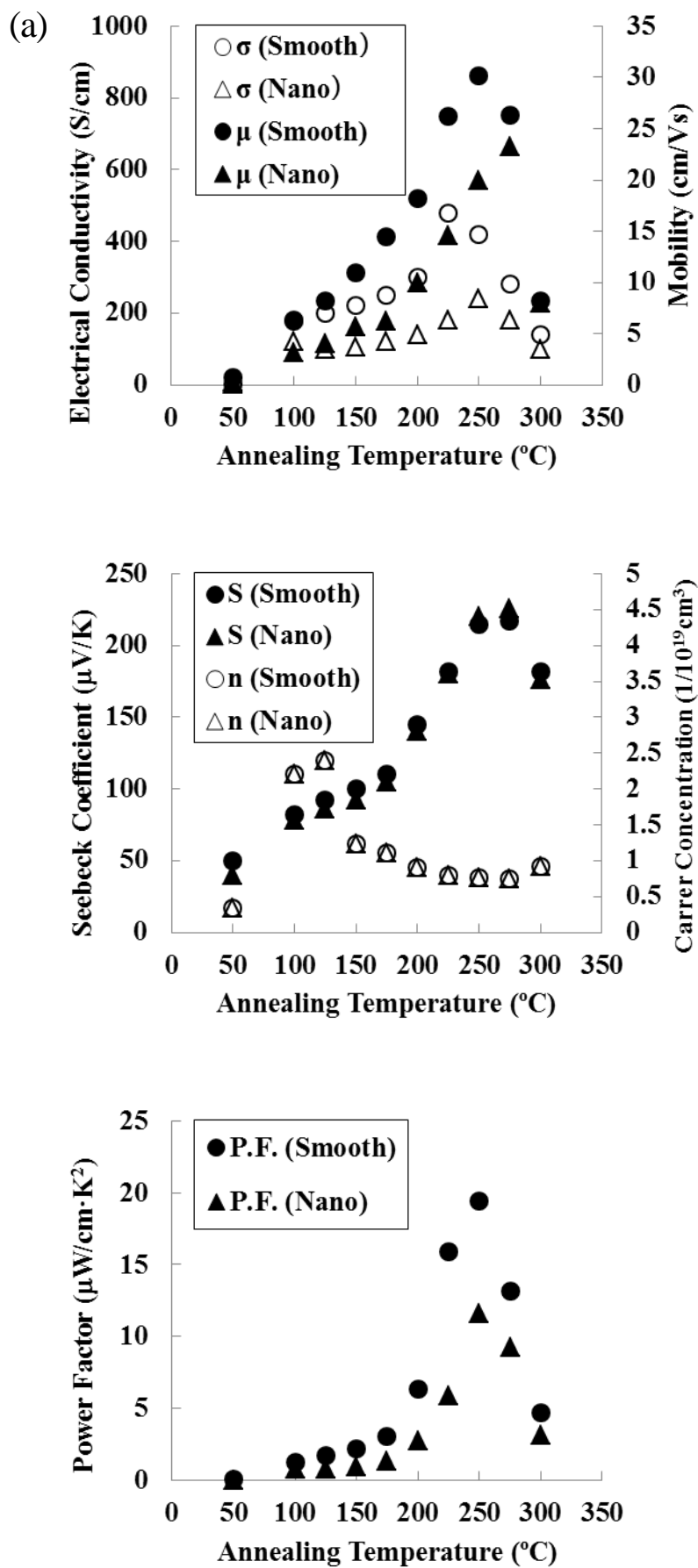
$$l_e = \frac{\hbar\sigma}{ne^2} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2-7)$$

ここで、 \hbar はプランク定数、 e は電荷素量である。サブミクロン構造を有する p、n-型薄膜の実験値より計算すると、電子の平均自由行程はそれぞれ 9.1、9.7 nm となり電子は拡散輸送すると考えられ、構造の影響よりも膜内の空隙による影響を強く受けると考えられ、その低減具合も拡散理論で説明可能な範囲であった^(92,93)。ゼーベック係数はアニール温度が高温になるにつれて上昇した。ゼーベック係数は式 (2-8) で示される

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left((r+2) \ln \left(\frac{N}{n} \right) \right) \quad (2-8)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 r は散乱パラメータ (不純物散乱では $r=2$)、 N は状態密度である。**Fig. 2-17 (b)** から明らかな通りアニール処理によりキャリア濃度が減少したためにゼーベック係数が向上したと考えられる。また、サブミクロン構造の有無にかかわらずゼーベック係数は同じ値を示し、p、n-型薄膜でアニール温度が 250°C 、 300°C の時に、220、

$-200\ \mu\text{V K}^{-1}$ の最大値を示し、バルク材料と同程度な高性能な値を示した。測定した電気伝導率、ゼーベック係数より求めたパワーファクタ ($\sigma^2 S$) の値を **Fig. 2-17** 示す。p 型は $250\ ^\circ\text{C}$ 、n 型は $300\ ^\circ\text{C}$ の時に最大値 11.6 、 $10.8\ \mu\text{W}(\text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-2})$ となった。



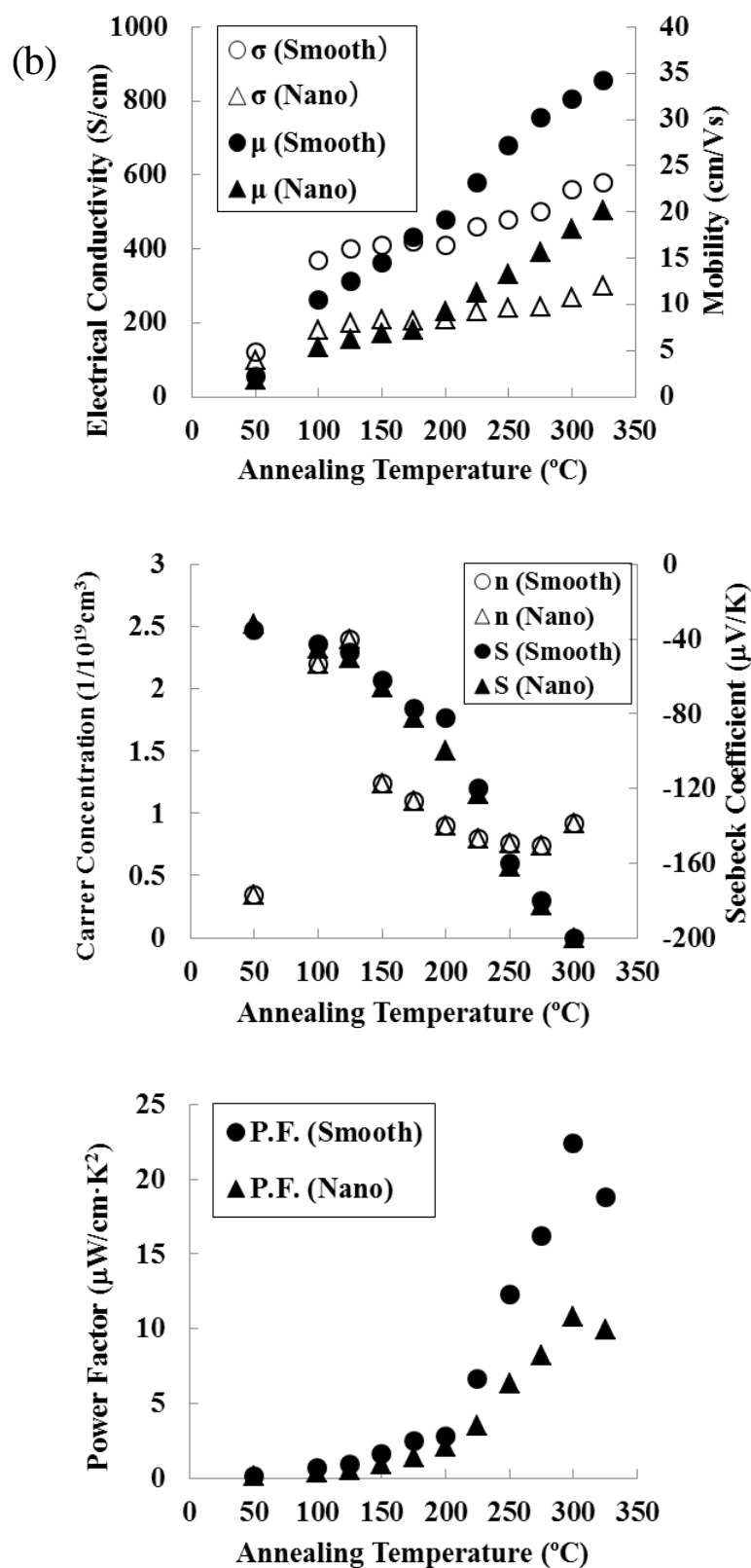


Figure 2-17. (a) Annealing temperature dependence of the thermoelectric properties of p-type Bi_2Te_3 thin films. (b) Annealing temperature dependence of the thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 thin films.

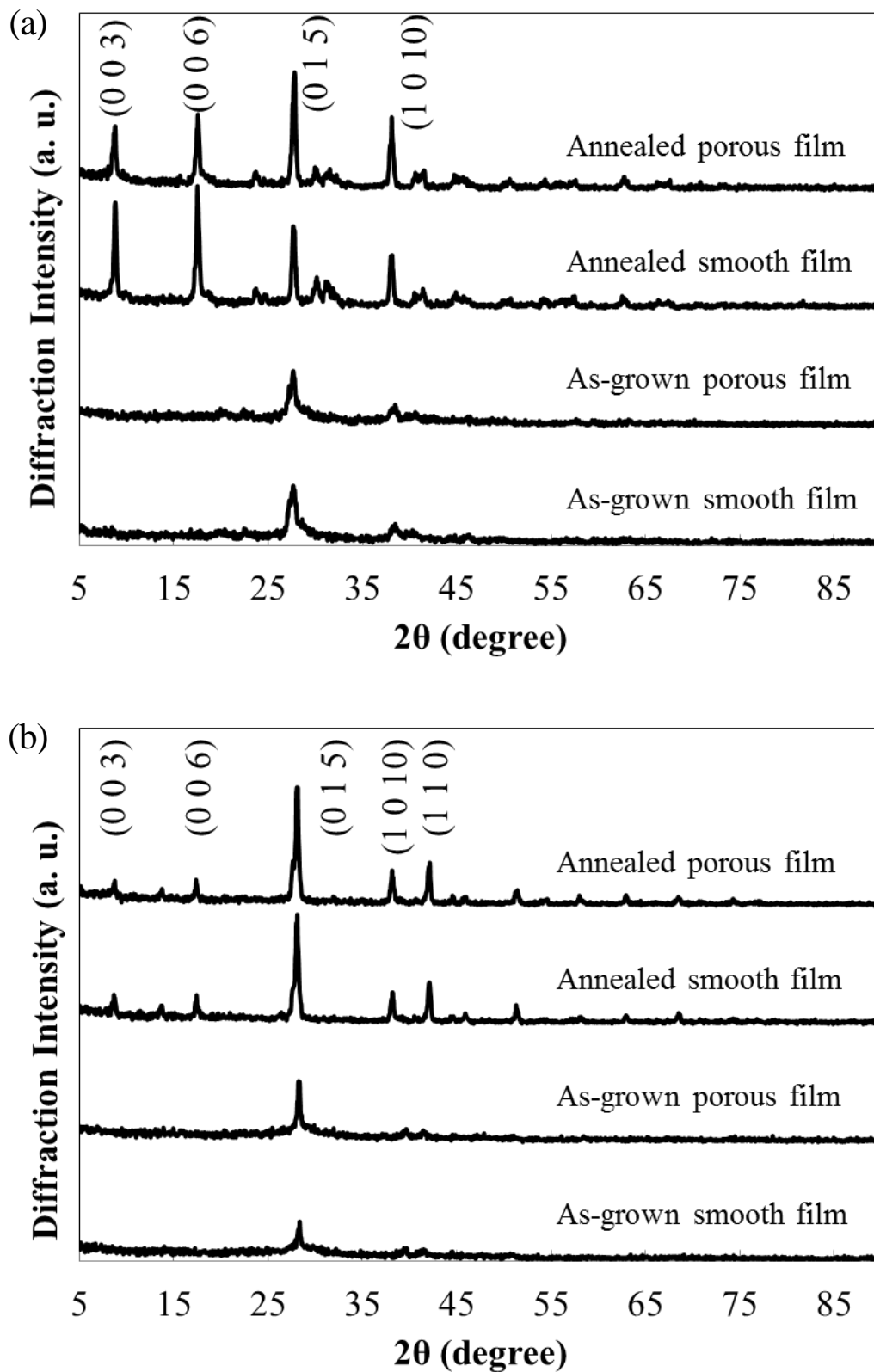


Figure 2-18. X-Ray diffraction pattern of (a) p-type bismuth telluride thin films, (b) n-type bismuth telluride thin films.

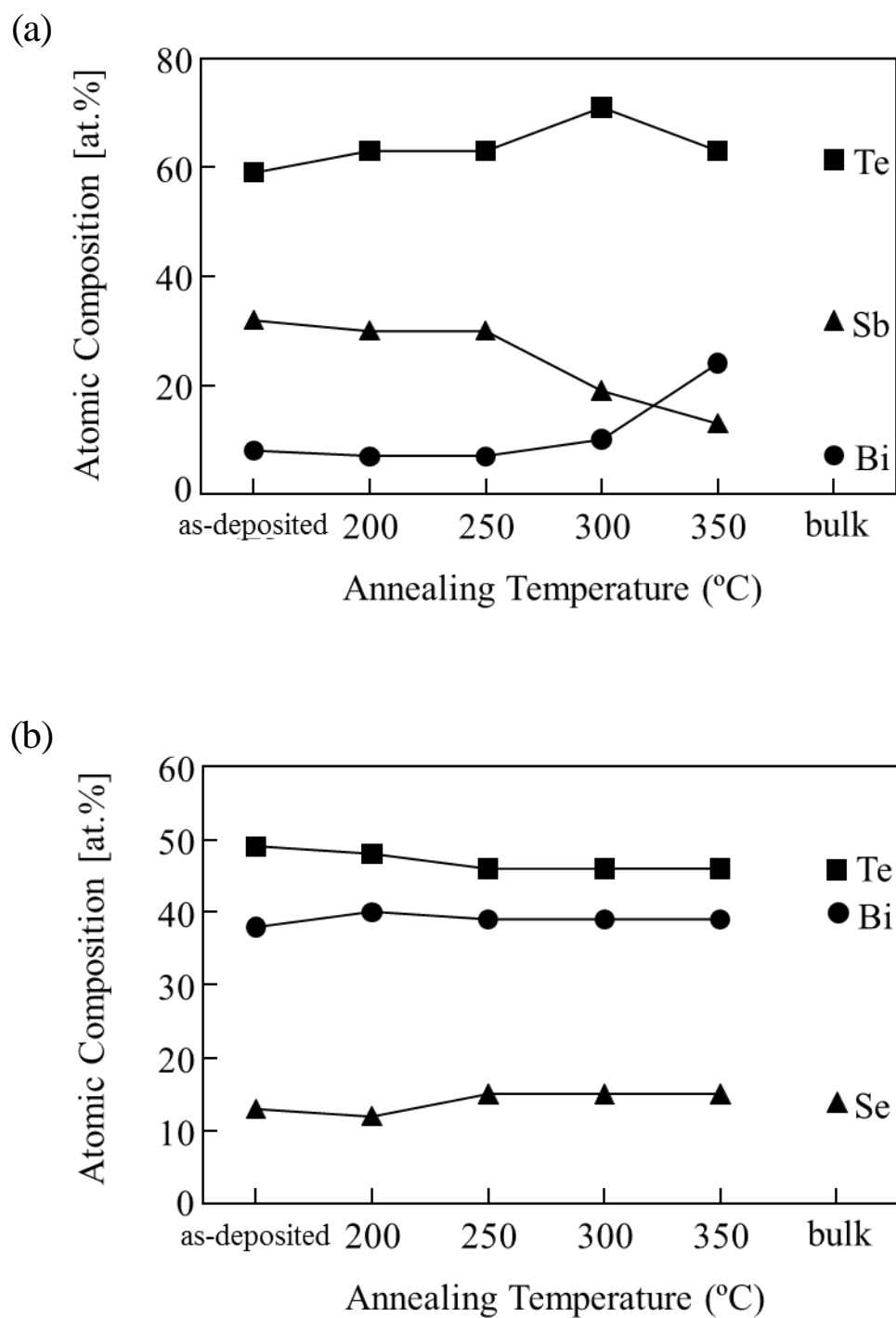


Figure 2-19. (a) Atomic compositions of n-type bismuth telluride thin films.

(b) Atomic compositions of p-type bismuth telluride thin films.

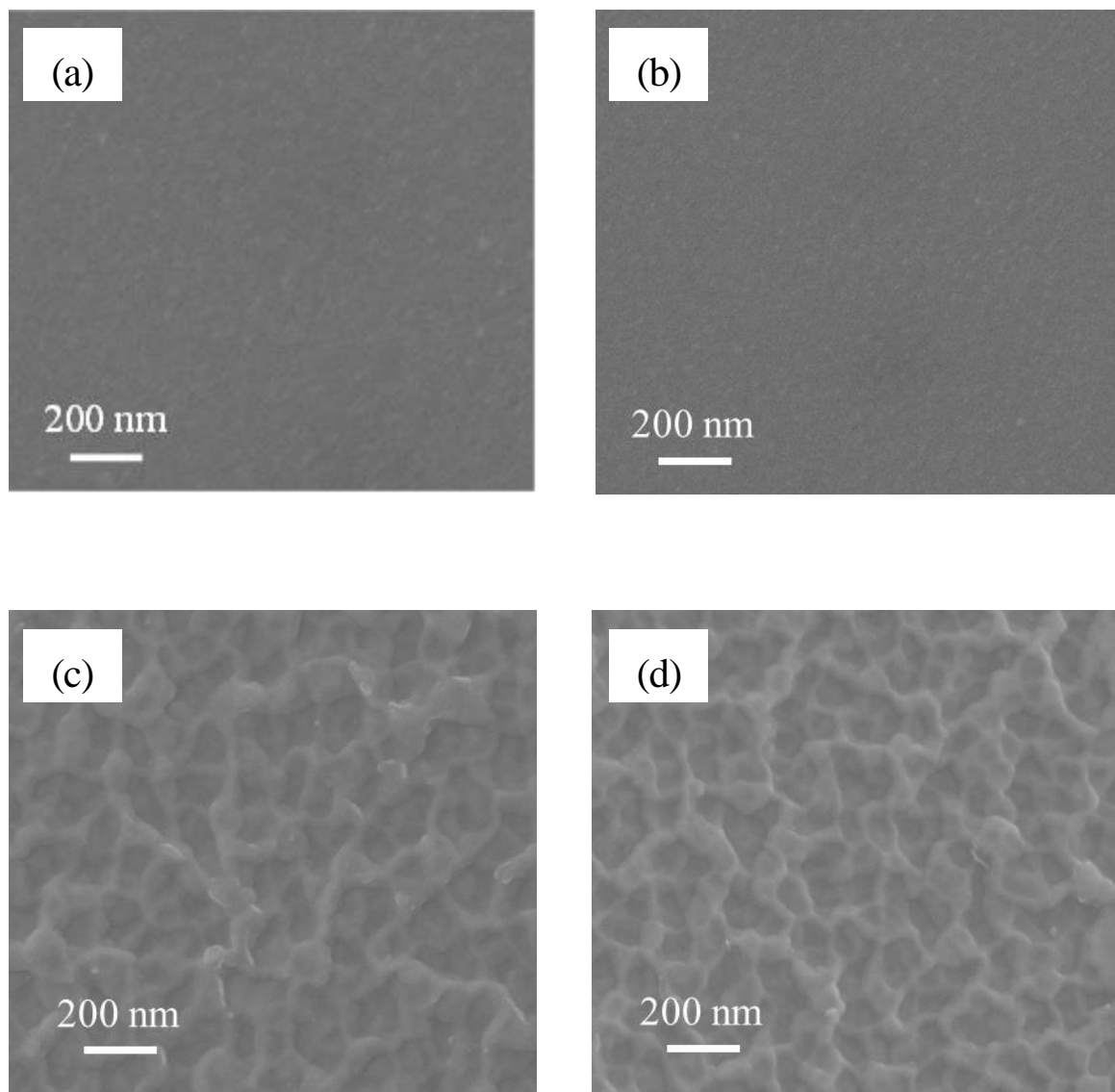


Figure 2-20. SEM image of (a) smooth p-type bismuth telluride thin film, (b) smooth n-type bismuth telluride thin film, (c) porous p-type bismuth telluride thin film, (d) porous n-type bismuth telluride thin film.

2.9.4.2 ナノ構造熱電薄膜の熱伝導率評価と室温での無次元性能指数

前節で作製した 250 °C、300 °C でアニール処理したポーラス熱電薄膜の熱伝導率を測定することで、室温での無次元性能指数を評価した。**Table. 2-3** に作製した熱電薄膜の熱電特性を示す。ポーラス構造を導入した熱電薄膜の熱伝導率は p-, n-型でそれぞれ、0.26、0.22 W m⁻¹ K⁻¹ とバルク材料や構造を持たない材料と比較して 1/5 以下と大幅に低減した。一般的にバルク材料や薄膜材料など熱電材料にナノ構造やナノ界面を導入することで熱伝導率が低減することが知られている^(20,94-97)。今回作製した薄膜は **Fig. 2-18** の SEM 像より、孔径 100 nm、孔間隔 100 ~ 150 nm のポーラス構造が作製できており、100 nm 以上の平均自由行程を有するフォノン輸送を遮断できたこととポーラス構造界面での強いフォノン散乱により熱伝導率が低減したと考えられる。サブミクロン構造がフォノン輸送に与える影響を考察するためにモデル計算を利用して、平均自由行程と格子熱伝導率について検討を行った⁽⁹⁸⁻¹⁰²⁾。

気体分子運動論でモデル化した格子熱伝導率は次式 (2-9)

$$\kappa_{lattice} = \frac{1}{3} \int C v_g L_{eff} d\omega \quad (2-9)$$

で表される。C は比熱容量、 v_g は群速度、 L_{eff} はフォノンの有効平均自由行程である。バルクのフォノン自由行程は Klemens⁽¹⁰³⁾ や Callaway⁽⁹¹⁾ などにより、解析温度で異なったモデルが挙げられる。本論文は室温付近における格子熱伝導解析を行うため、比較的高温領域で用いられ、最も重要な散乱項のモデルを使用した。フォノン自由行程を L_{eff} 、不純物散乱 $L_{impurity}$ とウムクラップ過程 $L_{umklapp}$ を表記すると、

$$L_{eff}^{-1}(\omega, T) = L_{impurity}^{-1}(\omega) + L_{umklapp}^{-1}(\omega, T) \quad (2-10)$$

と表すことができる。さらに不純物散乱とウムクラップ散乱は次式で表すことができる。

$$L_{impurity}^{-1} = \frac{A_1 \omega^4}{v_s} \quad (2-11)$$

$$L_{umklapp}^{-1} = \frac{B_1 \omega^2 T \exp\left(\frac{-B_2}{T}\right)}{v_s} \quad (2-12)$$

A_1 、 B_1 、 B_2 は単結晶バルク材料から得られるフィッティングパラメータ^(104,105)、 v_s は音速である。文献値から引用した単結晶材料の物性値を利用して計算を行った利用したパラメータ

を **Table. 2-4** に示す。さらに式 (2-8) で示した角周波数依存の関数をフォノン平均自由行程の関数に変数変換するために L について解くと下式のようなになる。

$$\kappa_{lattice} = \int_0^{\infty} \kappa_{\omega} d\omega \Rightarrow \kappa_{lattice} = \int_0^{\infty} \kappa_L dL \quad (2-13)$$

さらに、格子熱伝導率の分布関数を積分することで、任意のフォノン自由行程における格子熱伝導率が求められる。単結晶バルクの格子熱伝導率を規準として、割合で規格化した累積格子熱伝導率 $\kappa^*(l)$ は次式で求められる。

$$\kappa^*(l) = \frac{\int_0^l \kappa_L dL}{\kappa_l} \quad (2-14)$$

ここで、 l はフォノン自由行程の切断長さを表している。**Fig. 2-21** に単結晶 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 の値から計算した 300 K での累積格子熱伝導率を実験値と Wiedemann-Franz 則より求めた熱伝導率を **Tab. 2-5** に示す。使用した p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ は Sb_2Te_3 が 80 %、 Bi_2Te_3 が 20 % の割合で含有しており、n 型の $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ は Bi_2Te_3 90 %、 Bi_2Se_3 が 10 % の割合で含有している材料を使用した。そのため計算値より求めた格子熱伝導率は p 型で $0.2 \sim 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、n 型で $0.5 \sim 0.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となると予想できる。一方実験で求めた全熱伝導率と電気伝導率から下式の Wiedemann-Franz 則より L_0 をローレンツ数としてキャリア熱伝導率と格子熱伝導率を求めたところ格子熱伝導率は p 型で $0.08 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、n 型で $0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と p 型は計算値と良い一致を示した。

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (2-15)$$

$$\kappa_l = \kappa_t - \kappa_e \quad (2-16)$$

n 型薄膜は計算値との乖離が大きくなった。これは薄膜自体の配向性が高く異方性が大きいこと、単結晶のパラメータを利用した点や散乱因子として不純物とウムクラップ散乱のみを用いてフィティングを行ったことなどが考えられる。熱伝導率の減少を定量的に議論するためには膜の異方性や合金間の不均質構造、サブミクロン構造表面による表面散乱などは考慮に入れて計算を行う必要がある。

室温での ZT は p 型で 1.34、n 型で 1.47 とバルク材料や構造を持たない薄膜と比較して大幅に向上した。これは構造の導入による電気伝導率の低減より熱伝導率の低減が大きいためであり、薄膜材料の ZT 向上にサブミクロン構造の導入が有効的であることが証明できた。

Table 2-3. Thermoelectric properties of p- and n-type smooth and porous bismuth-telluride based thin films and sintered bulk materials.

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ [W/(m \cdot K)]	P.F. [$\mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$]	ZT (300K)
Bulk $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$	840	212	1.5	37.8	0.8
Smooth- $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$	420	215	1.2	19.4	0.49
Porous- $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$	240	220	0.26	11.6	1.34
Bulk $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	925	-177	1.6	29.0	0.6
Smooth- $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	560	-200	0.95	22.4	0.7
Porous- $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	270	-200	0.22	10.8	1.47

Table 2-4. Selected model parameters for thermoelectric materials.

Property	Unit	Symbol	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Se_3
Impurity scattering	[s ³]	A_1	1.3×10^{-42}	1.2×10^{-41}	4.1×10^{-41}
Umklapp scattering	[s/K]	B_1	1.1×10^{-11}	4.4×10^{-19}	5.9×10^{-19}
	[K]	B_2	120	120	130
Specific heat	[J/(m ³ ·K)]	C_v	1.24×10^6	1.34×10^6	1.56×10^6
Phonon sound velocity	[m/s]	v_s	3058	2888	3318
Lattice thermal conductivity	[W/(m·K)]	λ_{lattice}	1.5	1.5	1.6
Phonon mean free path	[m]	λ_L	1.19×10^{-9}	1.16×10^{-9}	0.91×10^{-9}

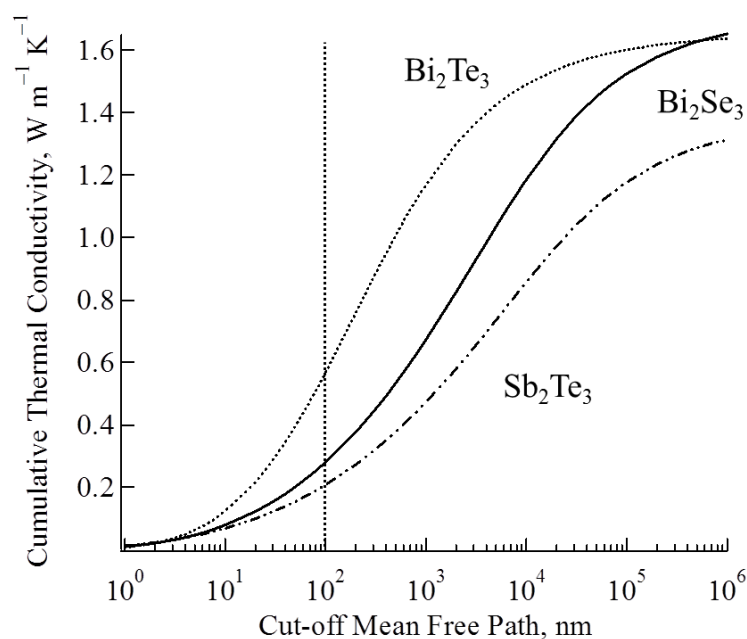


Figure 2-21. Cumulative lattice thermal conductivities of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Bi_2Se_3 as a function of cutoff phonon mean free path.

Table 2-5. Lattice thermal conductivity of porous p-, n- bismuth telluride thin films.

Sample	σ (S/cm)	κ_t [W/(m·K)]	κ_e [W/(m·K)]	κ_{l1}^* [W/(m·K)]	κ_{l2}^* [W/(m·K)]
Smooth-Bi _{0.4} Te ₃ Sb _{1.6}	420	1.2	0.31	0.89	-
Porous-Bi _{0.4} Te ₃ Sb _{1.6}	240	0.26	0.18	0.08	0.2-0.3
Smooth-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	560	0.95	0.41	0.54	-
Porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	270	0.22	0.20	0.02	0.5-0.6

* κ_{l1} : Experimental result of lattice thermal conductivity

κ_{l2} :Calculated value of lattice thermal conductivity

2.9.4.3 ポーラス熱電薄膜の屈曲性評価

Fig2-22.に作製したフレキシブル熱電材料の外観を示す。 $\phi 2\text{ mm}$ の円筒を用いたにもかかわらず屈曲性試験前後で10%程度しか電気伝導率の低減は見られなかった。アークプラズマ放電法は高い出力で蒸着するため基板と材料との密着性が向上することが知られている。さらに今回は基板にサブミクロン構造を導入することでより一層密着性が向上し物性の変化が押さえられたと考えられる。

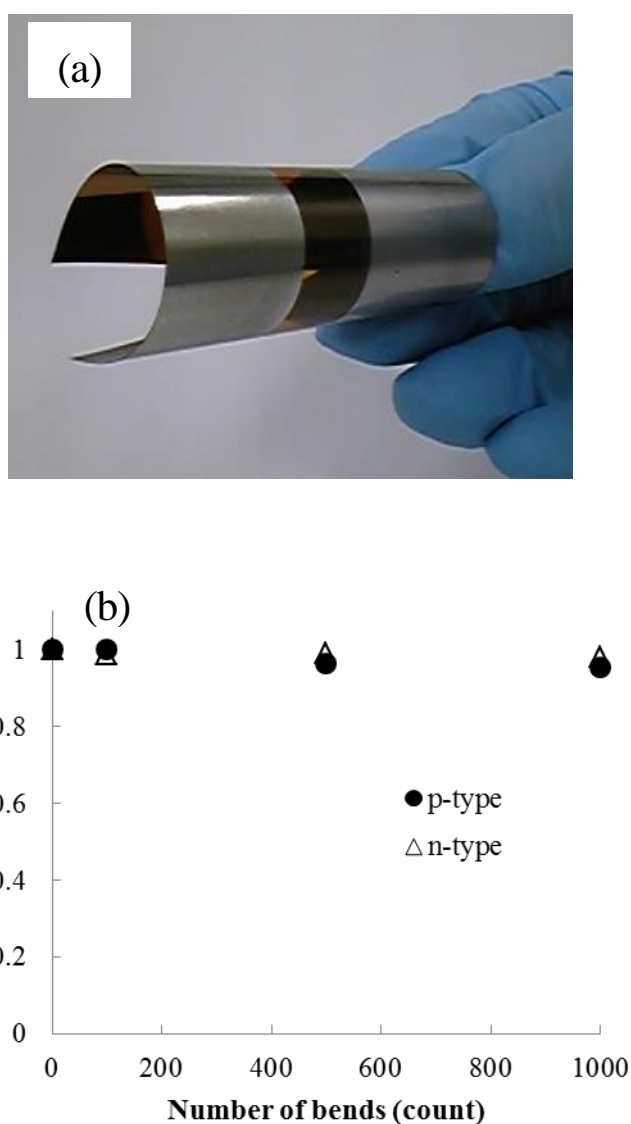


Figure 2-22. (a) Flexible thermoelectric thin films. (b) Reduction of electrical conductivity as a function of bending.

2.10 まとめ

本章では高い屈曲性を有し、エネルギーハーベスティングデバイスに適用可能なサブミクロン構造を有するビスマステルル薄膜の作製方法を提案した。鋳型となるテンプレートフィルムの作製には耐熱性の高いPOSSユニットを有するBCPを用い、相分離と酸素プラズマエッチングにより孔径100 nm、孔深さ100 nm以上のテンプレートフィルムの作製条件を確立することが可能となった。これら基板を用いてアークプラズマ蒸着法により孔径80-100 nm、孔間隔150 nmのマイクロ構造を有するビスマステルル熱電薄膜を作製した。作製したポーラス薄膜の熱伝導率は構造による強いフォノン散乱の効果により、バルク材料やナノ構造を持たない薄膜と比較して大幅に低減した。作製したポーラス薄膜は高い屈曲性を有しその無次元性能指数はp, n型でそれぞれ1.34、1.47であった。ナノ構造の導入が熱電材料の性能を向上させるのに有効であることを証明するとともに、低温廃熱回収や設置場所を問わない高い屈曲性を有する薄膜熱電デバイスの作製に成功した。

今後はこれらポーラス薄膜をデバイスに応用するためによりアスペクト比が高く、膜厚の厚い薄膜の作製を行っていく。

第3章 ミクロポーラス構造を有する テンプレートフィルムを用いた フレキシブル熱電変換モジュールの作製

3.1 はじめに

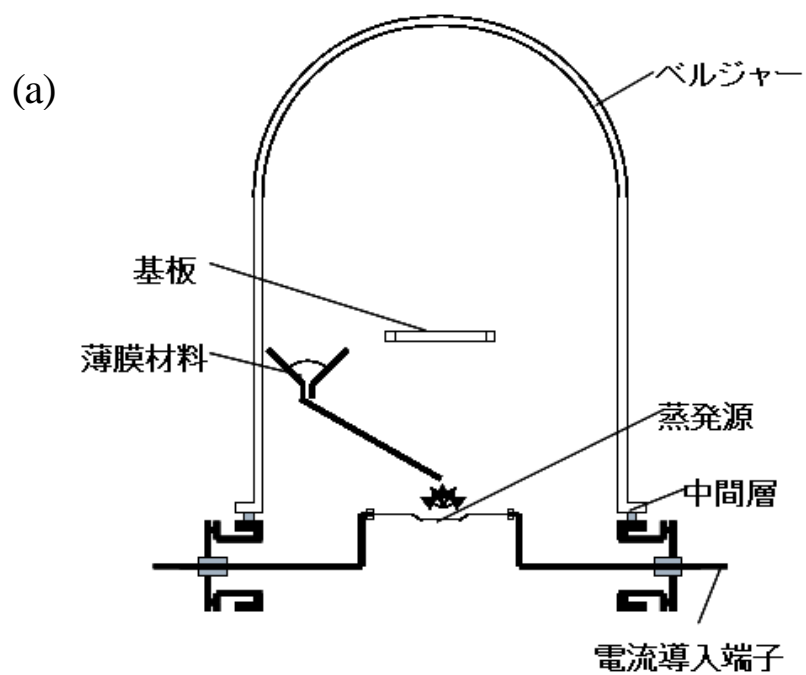
この章では、マイクロ相分離により作製した極薄膜のマイクロポーラステンプレートのエッチング用のマスクとして利用し、耐熱性樹脂をエッチングした高アスペクト比サブミクロン構造テンプレートの作製プロセスとそれを用いたフレキシブルサブミクロン構造熱電変換材モジュールについて述べる。

前章で BCP のマイクロ相分離と RIE による選択的エッチングを用いてナノテンプレートを作製し、アークプラズマ蒸着法により熱電材料を成膜することでナノ構造を有する熱電材料を作製し、熱伝導率の低減により大幅に ZT を向上させた。また、フレキシブル基板上にサブミクロン構造熱電材料を成膜する事で高い屈曲性と熱電性能の両立も出来ている。一般的に熱電デバイスの出力は材料のゼーベック係数に依存した開放電圧と材料の電気伝導率に依存した内部抵抗に影響を受ける。デバイスの内部抵抗は熱電材料の厚みが厚いほど小さくなるため、厚膜のほうがより多くの出力を得ることが出来る。前章で示した BCP 単層でのポーラス薄膜では孔径数 10 ~ 200 nm 程度でアスペクト比 1 程度の基板の作製が可能であるが、より高出力なデバイスを作製するためには、高いアスペクト比を持つ基板上に、熱電材料をより厚膜化して成膜することが必要である。BCP を用いた高アスペクト比テンプレートの作製方法として近年、ブロックコポリマーリソグラフィーが注目を集めている^(106, 107)。この手法は構造を転写したい材料上に BCP のマイクロ相分離により転写構造を有するマスク層を作製し、エッチング処理によりテンプレートフィルムを作製する方法である。本章では構造転写のマスク層に前章と同じく PMMA-*b*-PMAPOSS を利用し、転写層には熱電デバイスに適した材料として基板材料には耐熱性の高いポリイミドフィルムを利用した。これら材料を用い、デバイス作製に適したテンプレートフィルムの作製と高いアスペクト比を有する熱電材料でフレキシブル熱電モジュールを作製し、サブミクロン構造が出力特性に与える影響について考察を行った。

3.2 真空蒸着法

真空蒸着法は、ドライプロセスによる薄膜作製法のなかでは最も簡便であり、実験室では最も普及している方法である。一般的な原理は、真空ポンプにより装置内の気圧をさげることによって薄膜化する物質の沸点を低下させ、この状態で加熱することで材料の分解を伴わずに原子あるいは分子状にして飛散させることに基づく。飛び出した原子や分子は真空中を音速ほどの速さで直進し、基板上に付着させることで薄膜を形成する。薄膜化する材料を入れる蒸発源ボートにはタングステンやモリブデンなどの融点の高い金属が用いられる。作製する薄膜の堆積速度や成膜後の結晶構造は加熱温度、基板温度、成膜速度、フィラメントの形状に影響を受ける。真空蒸着法の利点は以下のとおりである、(1) 装置全体の構成が比較的簡単である。(2) 多くの物質に適用でき薄膜生成メカニズムが明確である。(3) 成膜時の核生成や成長の理論との対応がつけやすく、熱的・電氣的攪乱が少なく、物性研究に適している。欠点は以下の通りである。(1) 生成した薄膜と基板面との密着が弱い。(2) 構造敏感な性質に対する再現性がよくないため、素子の信頼性に乏しい。(3) 蒸気圧の低い物質に対して適用しにくい。(4) 物質を蒸発させるためのヒータ材料も蒸発してしまうため、不純物混入の可能性がある。

本章では、フレキシブル熱電モジュールの電極作製に真空蒸着法を用いた。本章で用いた真空蒸着装置の模式図及び写真を **Fig. 3-1** に示す。



(b)



Figure 3-1. (a) Schematic illustration of vacuum evaporation equipment, (b) photograph of vacuum evaporation equipment in this thesis.

3.3 モジュール設計

3.3.1 熱電材料厚みの設計

Fig. 3-2 に熱電モジュールの模式図を示す。素子の抵抗 R は式 (3-1) で表される。

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{d \times L} \quad (3-1)$$

この時 σ は電気伝導率、 l は素子の幅、 L は素子長さ、 d は素子厚みである。モジュール作製時にはメタルマスクを用いて成膜するため、 l と L は一定となる。また、電気伝導率 σ は材料固有値であるため、同一材料を用いてモジュールを作製する際には電気伝導率 σ 、モジュール形状である l と L は定数として扱うことが出来る。それらを定数 A と規定すると式 (3-1) は以下のように変形できる。

$$R = A \times \frac{1}{d} \quad (3-2)$$

式 (3-2) より、マスクを用いて熱電モジュールを作製する際、モジュールの内部抵抗は熱電材料の膜厚に依存し、熱電材料の厚みはモジュールの性能に直接影響を及ぼすことが分かる。また、その関係は抵抗 R がモジュールの厚みに反比例し、**Fig. 3-3** のようなグラフになることが予測される。

本章では作製可能なポーラス構造体のポア径、ポア深さをもとにモジュール作製時の熱電材料の膜厚を決定した。

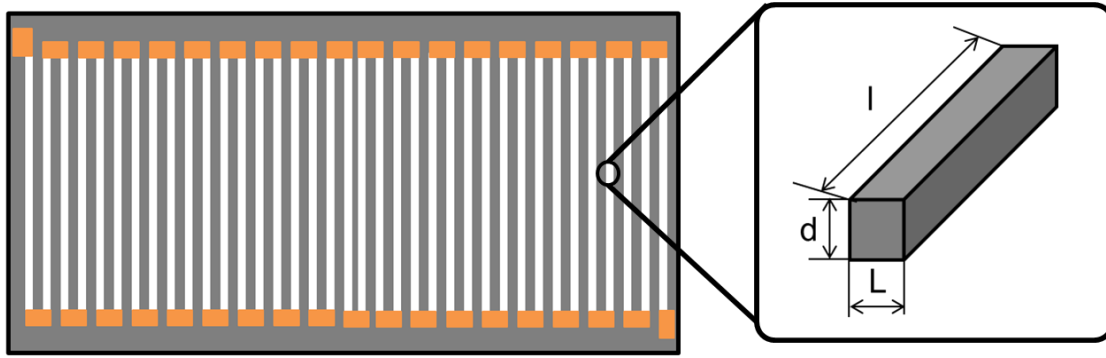


Figure 3-2. Schematic illustration of thermoelectric module.

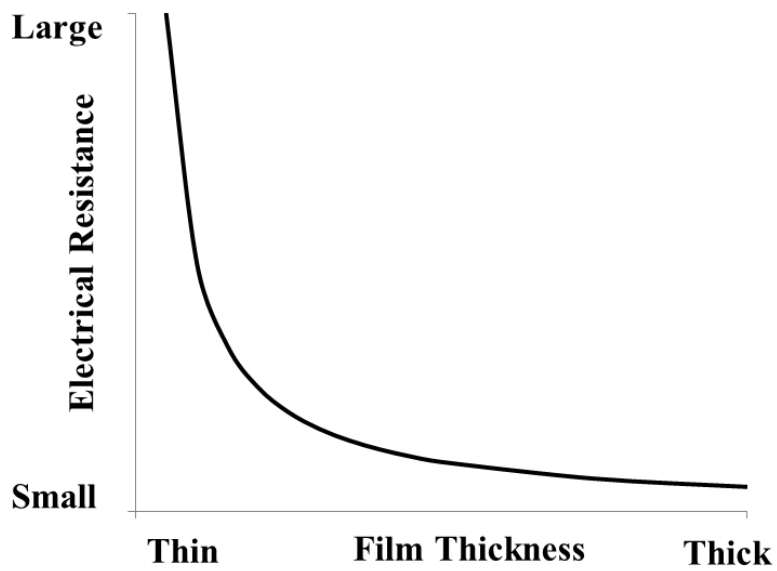


Figure 3-3. Reduction of electrical resistance as a function of film thickness.

3.3.2 素子サイズ的设计

モジュールの出力 W は式 (3-3) で表される。

$$W = R^2 \times I \quad (3-3)$$

これに、式 (3-1) を代入すると式 (3-4) のように変形できる。

$$W = \left(\frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{d \times L} \right)^2 \times I \quad (3-4)$$

膜厚が一定の時、モジュール長さを短くするほど、抵抗が小さくなり出力は向上する。しかしながら、実際にはモジュール長さを短くするとモジュール両端に温度差が付きにくくなる。その為、温度差をつけたまま内部抵抗を低減できる最適な構造の設計が必要である。一般的に熱電モジュールの評価を行う際には、加熱部分と反対側を冷却することで温度差を確保している。一方、本章では作製するサブミクロン構造の有無による熱伝導率の違いが熱電モジュールの出力特性に与える影響を考察するため、強制冷却は行わず自然冷却にて温度差を付与している。そのため、本章では目標とする出力と温度差を確保できより内部抵抗の低いモジュールを作製するために、自然冷却でも 100℃ 程度の温度差が確保できるモジュールの長さを検討し、15 mm に設定した。

3.4 実験方法

3.4.1 使用試薬

BCP は Polymer Source 株式会社製、PMMA-*b*-PMAPOSS [製品名: P9695-MMAPOSSMA、Mn: 8000(MMA)-28000(POSSMA)] を利用した (Fig. 3-4)。ポリマー溶液の希釈剤として用いたシクロペンタノン は東京化成工業株式会社の試薬をそのまま利用した。相分離溶媒として用いた二硫化炭素は東京化成工業株式会社の試薬をそのまま利用した。

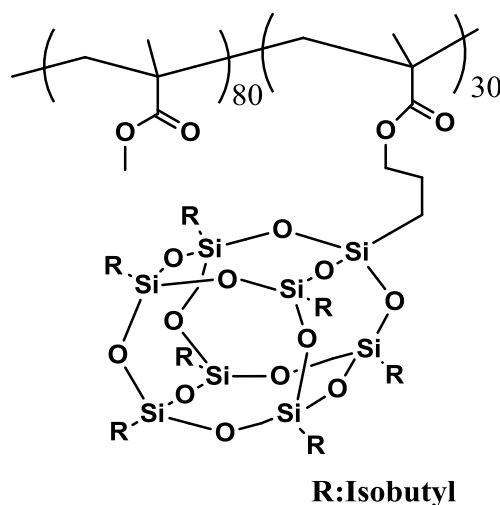


Figure 3-4. Chemical structure of PMMA₈₀-*b*-PMAPOSS₃₀

(Mn: 36,000 g/mol, Mw: 38,160 g/mol, PDI: 1.05).

3.4.2 ポーラスフィルムの作製

本章では BCP を成膜する基板としてポリイミド (Polyimide: PI) 基板とガラス基板を用いた。基板上に油分や残存ダストがあると成膜及び相分離時に影響を及ぼすため基板洗浄を行った。洗浄方法は各基板をヘキサンに浸漬しながら、10 分間超音波洗浄機 (日本エマソン株式会社製、BRANSONIC) で超音波照射を行うことで油分の除去を行った。その後、アセトン、2-プロパノールで同様の処理を行った。最後に基板を 2-プロパノールに浸漬しながら、10 分間煮沸し、風乾することで洗浄完了とした。ガラス基板上にポリアミク酸溶液 (日産化学株式会社製、製品名: サンエバー、固形分: 8 wt%) をスピンコート法で成膜し、150 °C で 10 分間加熱することで熱イミド化を行い、厚み 2 μm のポリイミド薄

膜を作製した。続いて BCP 濃度が 0.5 wt% になるようにシクロペンタノン溶液を調整し、PI 基板及びガラス基板上にスピコート法でドライ膜厚 10 nm になるように BCP 層を成膜した。成膜した薄膜の相分離構造を基板垂直方向に誘起するため二硫化炭素で 20 時間相分離処理を行った。相分離後の薄膜を構造転写のマスクとして用いて PI 層を RIE によりエッチング処理を行った。エッチング処理には RIE 装置 (Samco 株式会社製、装置名:RIE-10NR) を用い、処理条件として、エッチングガスに酸素、エッチング時の RIE 装置内圧を 5 Pa、出力 50 ~ 250 W、ガス流量 10 sccm の条件下、各種処理時間でエッチングしポーラスフィルムを作製した。作製した薄膜の表面構造を SEM (日本電子株式会社製、SM-7000F) 及び AFM (ブルカー・エイエックスエス株式会社製、CP-2) で評価した。

3.5 フレキシブルポーラス熱電モジュールの作製

本研究で作製したフレキシブルポーラス熱電モジュールの模式図及びモジュール作製方法を Fig. 3-5 に示す。メタルマスクを作製したポーラス基板上にのせ同軸型真空アーク蒸着源⁽⁸⁴⁻⁸⁷⁾(ULVAC 製、APG-1000) を用い、ターゲットと基板の距離は 300 mm とし、チャンバ内の気圧が 5.0×10^{-3} Pa に到達した時点で、放電電圧を 80 V に設定し 1 秒間隔で 0.50 nm/回で 2000 回 n 型ビスマステルルを成膜し、厚み 1.0 μm の n 型ビスマステルルの成膜を行った。成膜後、作製した熱電薄膜の結晶成長を促すためにアルゴン-水素混合ガス雰囲気下、300 °C で 1 時間アニール処理を行った。続いてメタルマスクを交換し、0.6 nm/回で 2000 回 p 型ビスマステルルを成膜し、厚み 1.2 μm の p 型ビスマステルル薄膜の成膜を行った。成膜後、アルゴン-水素混合ガス雰囲気下、250 °C で 1 時間アニール処理を行った。作製した薄膜に電極材料として銅を 500 nm 真空蒸着により成膜しフレキシブルポーラス熱電モジュールを作製した。

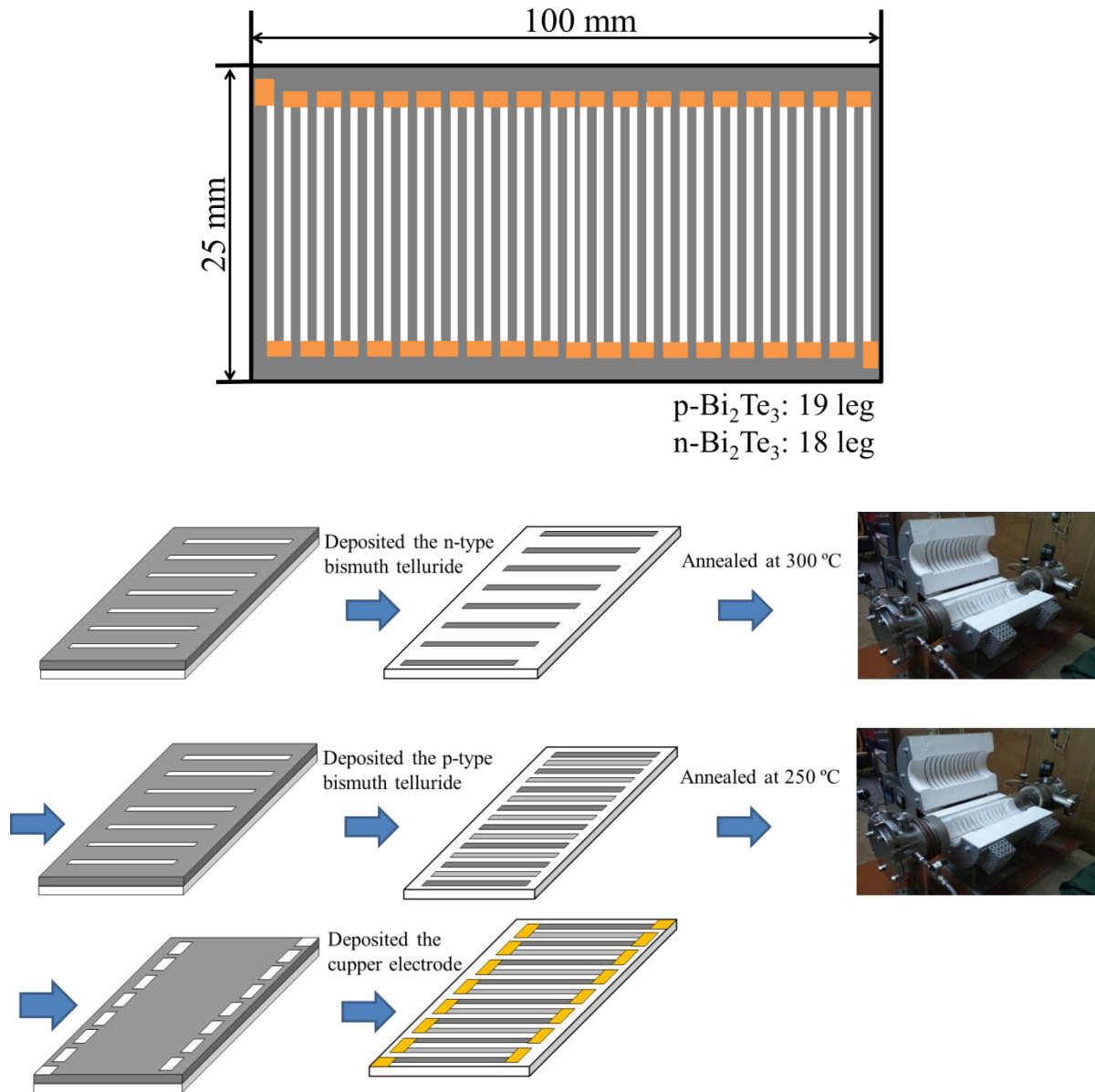


Figure 3-5. (a) Pattern of the module fabricated in this thesis, (b) Schematic illustration of preparation of porous thermoelectric flexible thin film module.

3.6 熱電薄膜の物性評価

3.6.1 熱電薄膜の物性評価

作製した熱電薄膜の電気伝導率は体積抵抗計（三菱化学アナリティック製ロレス、GP）を用い、四端子法で測定し、ゼーベック係数は 2 章と同様に定温温度差法を用い⁽¹⁰⁸⁾、熱伝導率は 3ω法で測定した。測定値より室温での無次元性能指数 ZT を計算した。また、作製した熱電薄膜の表面構造を SEM（日本電子株式会社製、JSM-7000F）で、作製した熱電薄膜の空隙率は画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製、AZO2004R173）を用い測定した SEM 像を解析して求めた。

3.6.2 フレキシブル熱電モジュールの評価方法

モジュール特性測定時の写真を **Fig. 3-6** に示す。出力はモジュールの片側をホットプレートを用いて室温から 200℃ まで加熱し、各温度における開放電圧と電気抵抗を測定することで、式 (3-5) のように計算した。

$$P = R_L \left(\frac{V_{oc}}{R_L + r} \right)^2 \quad (3-5)$$

ここで、 R_L は外部負荷抵抗、 V_{oc} は開放電圧、 r は内部抵抗である。最大出力抵抗は外部負荷抵抗と内部抵抗が一致するときであると仮定すると、最大出力は式 (3-6) となる。

$$P_{\max} = \frac{V_0^2}{4r} \quad (3-6)$$

電圧と抵抗はモジュール両端の電極に針を接触させデジタルマルチメーターを用いて測定した。また、モジュール基板の両端に K 熱電対を設置し、高温側温度と低温側温度の関係を調べた。

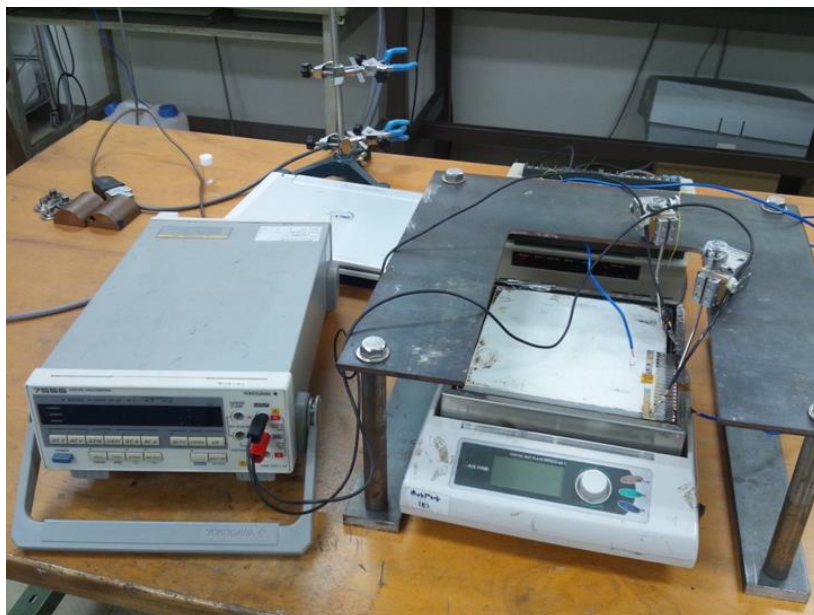


Figure 3-6. Module performance evaluation system.

3.7 結果と考察

3.7.1 RIE 処理条件によるポーラス構造の最適化

前章でも述べたように熱伝導率の低減手法として、サブミクロン構造の導入によりフォノン輸送を妨げる方法を本章においても行った。一般的に、電気も熱も材料内では拡散的な輸送を示すため、構造に対する電気と熱の応答は変わらない。しかし、電気エネルギーを輸送する電子の平均自由行程と、熱エネルギーを輸送するフォノンの平均自由行程が大きく異なることに着目し、電子の平均自由行程より長く、フォノンの平均自由行程より短い距離で孔が存在するポーラス構造を材料内に形成すれば、電子の拡散的な輸送を保ちながら、熱伝導率のみを低減することが可能である。電子の平均自由行程は前章のビスマステルル薄膜では9～10 nm程度になることがわかっており、モジュールの高性能化に向けたポーラスフィルムとしては、孔径が10 nm以上でアスペクト比がより高いポーラスフィルムの作製が必要となってくる。

Fig. 3-7 に相分離後のBCPマスクのAFM像を、**Fig. 3-8** に各出力でRIE処理をした薄膜の表面及び断面SEM像を示す。

ポリイミド上に製膜したBCPマスク層は孔密度も高く、ポア孔径50～100 nm程度のポ

ーラス構造体を得ることが出来た。酸素プラズマによるエッチング耐性は $\text{POSS} > \text{PI} > \text{PMMA}$ ⁽⁷⁴⁾ となっており、**Fig. 3-8** のように 50 W で 15 分間エッチングしたフィルムは孔が一つ一つはっきりと観察でき、孔径 300 ~ 500 nm、孔深さ 1 μm のポーラス構造体が作製できた。また、プラズマ出力が強くなるにつれて POSS ユニットも少しずつではあるがエッチングされており、孔の拡大や孔同士がつながっている部分が増えて来る、250 W で処理したフィルムに関しては孔が拡がり、下地のポリイミドフィルムが露出している。このように RIE 出力が大きくなるにつれてマスク層である 10 nm の POSS ユニットもエッチングされてしまい構造が明確に転写できていない。一方、50 W 程度の低出力であれば BCP マスク層がほとんどエッチングされていないため相分離後からほとんど孔径の広がりのない孔径 300 nm アスペクト比 3 程度の構造体が作製できた。

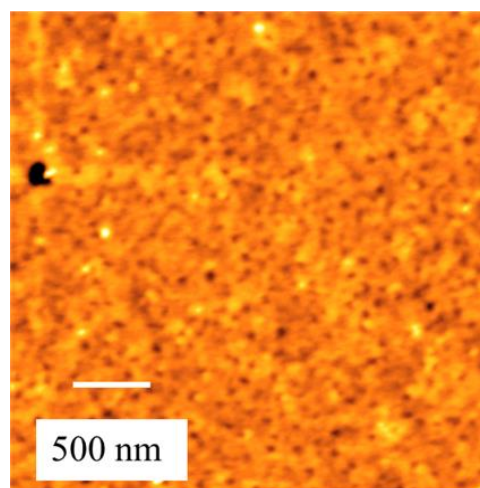
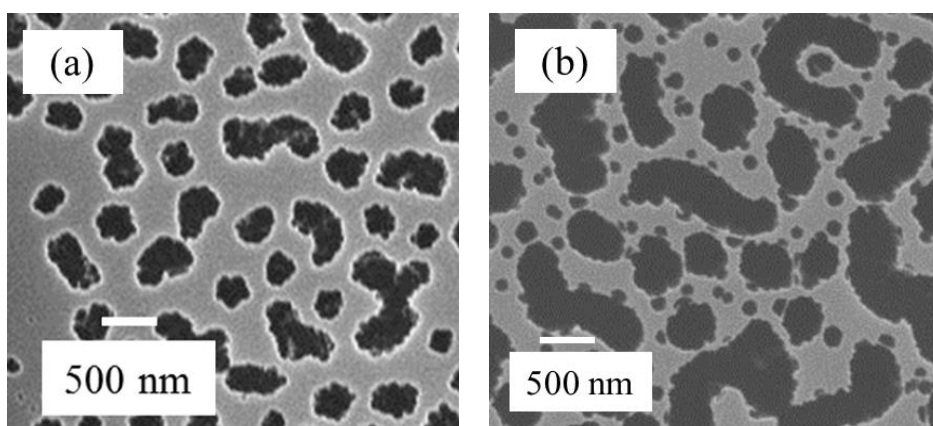


Figure 3-7. AFM image of the BCP template.



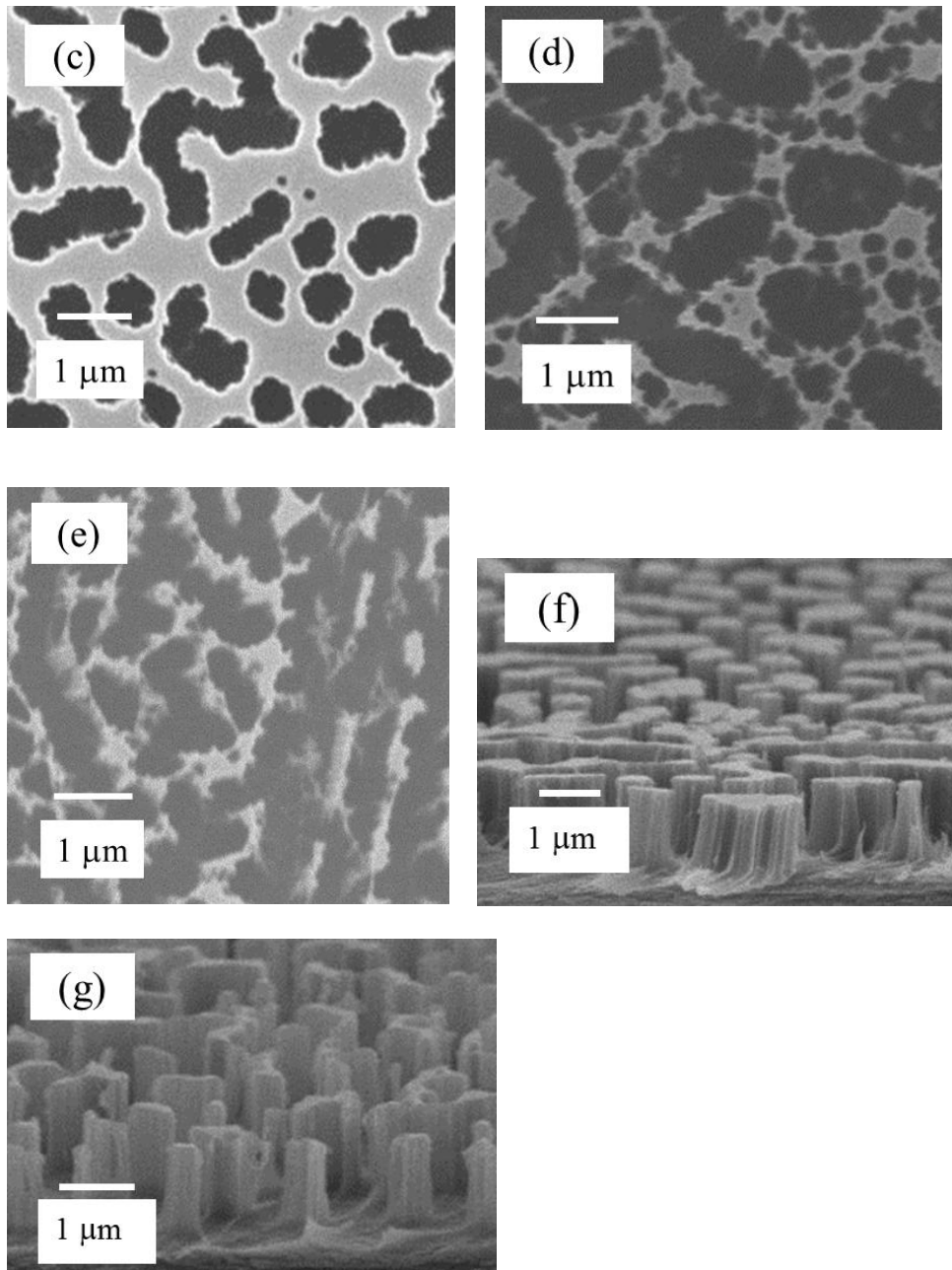


Figure 3-8. In-plane SEM image of a polyimide film treated with oxygen plasma, (a) at 50 W for 15 min, (b) at 100 W for 7min 30sec, (c) at 150 W for 5min, (d) at 200 W for 3 min 30sec, (e) at 250 W for 2 min 30 sec, and cross-plane SEM image of a polyimide film treated with oxygen plasma, (f) at 50 W for 15 min, (g) at 250 W for 2 min 30 sec.

3.7.2 ポーラス熱電薄膜の熱電物性評価

作製した熱電薄膜の熱電特性を **Table. 3-1** に、作製したポーラス熱電薄膜の SEM 像を **Fig. 3-9** に示す。作製した熱電薄膜は孔径 200 ~ 400 nm、深さ 1 μm とポーラス基板の下地構造に起因したサブミクロン構造を有しており、SEM 像を画像解析することで薄膜の空隙率は p-, n 型でそれぞれ 16.5 %、15.2 % となった。また、ポーラス薄膜の電気伝導率はサブミクロン構造のない薄膜及びバルクビスマステルルと比較して低くなった。今回作製した熱電薄膜の電子の平均自由行程は 10 ~ 20 nm 程度であり、作製したサブミクロン構造中では構造の影響をほとんど受けないと考えられる。そのため電気伝導率の低減は構造による散乱よりも、膜内の空隙による電気伝導パスの低減などパーコレーション理論や拡散理論で説明が可能である^(91, 92)。例えば一般的によく用いられるマクスウェルの式を用いると空隙による電気伝導率は以下のようにあらわすことが出来る。

$$\sigma = \frac{2(1-\phi)}{2+\phi} \sigma_0 \quad (3-7)$$

ここで、 ϕ は空隙率、 σ_0 は空隙の無い薄膜の電気伝導率である。今回作製した熱電薄膜の空隙率を用いて計算すると電気伝導率は 25 % 程度低減するはずである。しかしながら、実際の構造を有する薄膜では電気伝導率は 1/2 となりマクスウェルの拡散理論からの乖離が大きい。一方、パーコレーション理論によると今回のように孔の配置がランダムな場合は大幅に電気伝導率が低減することが知られており、パーコレーション理論を適用すると電気伝導率の低減量は 50 % 程度となると計算できこの値は実験結果と良い一致を示した。

ゼーベック係数はナノ構造の有無でほとんど変化が見られず、n 型ではバルク材料と同等の値となった。作製した薄膜の熱伝導率は p-, n 型でそれぞれ、0.40、0.42 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ とバルク材料や構造を持たない薄膜と比較して 1/3 程度になった。作製した熱電薄膜は孔径 200 ~ 300 nm 程度であるため 300 nm 以上の平均自由行程を有するフォノン輸送を遮断できたこととポーラス構造界面での強いフォノン散乱により熱伝導率が低減したと考えられる。前章と同様に単結晶材料の物性値を用いてモデル計算により構造による格子熱伝導率の値の計算を行った⁽⁹⁷⁻¹⁰²⁾。**Fig. 3-10** に単結晶 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 の値から計算した 300 K での累積格子熱伝導率を示し、実験値と Wiedemann-Franz 則より求めた熱伝導率を **Table 3-2**

に示す。本研究で使用した p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ は Sb_2Te_3 が 80 %、 Bi_2Te_3 が 20 % の割合で含有しており、n 型の $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ は Bi_2Te_3 90 %、 Bi_2Se_3 が 10 % の割合で含有している材料を使用した。計算値より求めた格子熱伝導率は p 型で $0.4 \sim 0.5 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、n 型で $0.6 \sim 0.7 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となると予想できる。一方、実験で求めた全熱伝導率と電気伝導率からキャリア熱伝導率と格子熱伝導率を求めたところ格子熱伝導率は p 型で $0.07 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、n 型で $0.05 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となり、作製した熱電薄膜は計算値との乖離が大きくなった。これは薄膜自体の配向性が高く異方性が大きいことや今回単結晶のパラメータを利用や散乱因子として不純物とウムクラップ散乱のみを用いてフィティングを行ったことなどが考えられる。熱伝導率の減少を定量的に議論するためには膜の異方性や合金間の不均質構造、ナノ構造表面による表面散乱などを考慮に入れて計算を行う必要がある。

室温での ZT は p 型、n 型ともに 1.0 とバルク材料やナノ構造を持たない薄膜より大きな値となり、厚膜で性能の高い材料が作製できた。

Table 3-1. Thermoelectric properties of p- and n-type smooth and porous bismuth-telluride based thin films and sintered bulk materials.

Sample	σ (S cm ⁻¹)	S (μ V K ⁻¹)	κ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	ZT (300 K)
Bulk-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	840	212	1.5	0.8
Smooth-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	940	178	1.3	0.67
Porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	450	176	0.40	1.0
Bulk-Bi _{0.4} Te _{2.7} Se _{0.3}	925	-177	1.6	0.6
Smooth-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	960	-160	1.2	0.6
Porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	500	-165	0.42	1.0

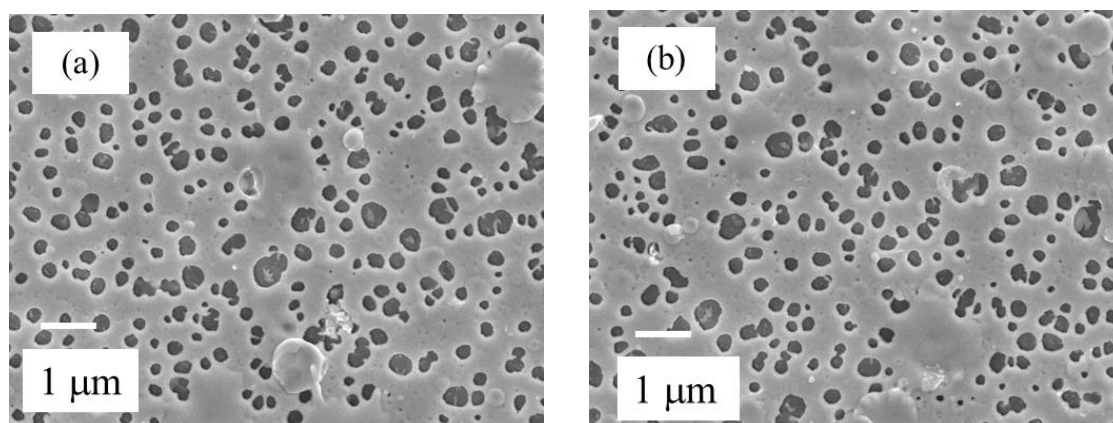


Figure 3-9. SEM images of nanostructured bismuth telluride based thin films: (a) p-type Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} and (b) n-type Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}.

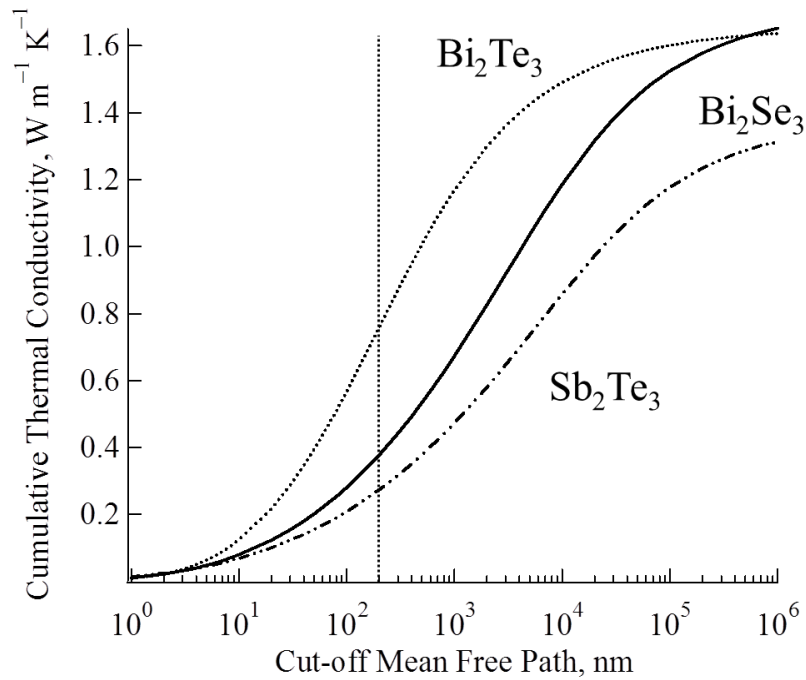


Figure 3-10. Cumulative lattice thermal conductivities of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Bi_2Se_3 as a function of cutoff phonon mean free path.

Table 3-2. Lattice thermal conductivity of porous p, n- bismuth telluride thin films.

Sample	σ (S/cm)	κ_t [W/(m·K)]	κ_e [W/(m·K)]	κ_{l1}^* [W/(m·K)]	κ_{l2}^* [W/(m·K)]
Smooth- $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$	940	1.3	0.69	0.61	-
Porous- $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$	450	0.40	0.33	0.07	0.4-0.5
Smooth- $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	960	1.2	0.71	0.49	-
Porous- $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	500	0.42	0.37	0.05	0.6-0.7

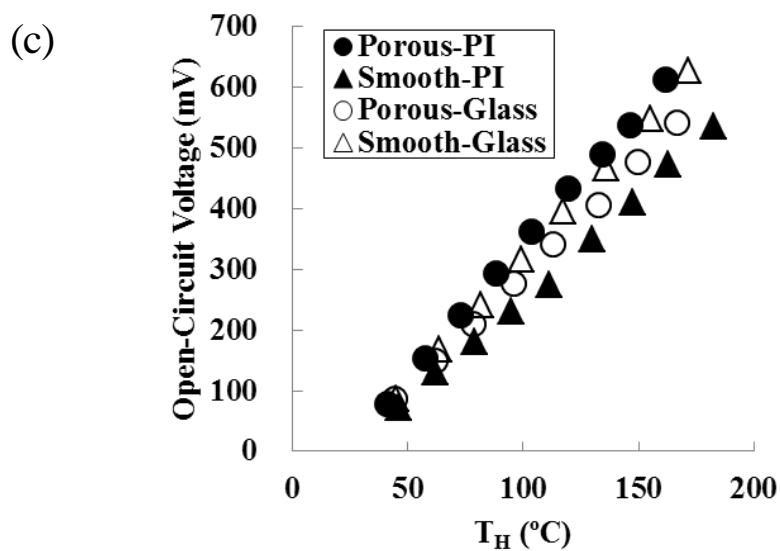
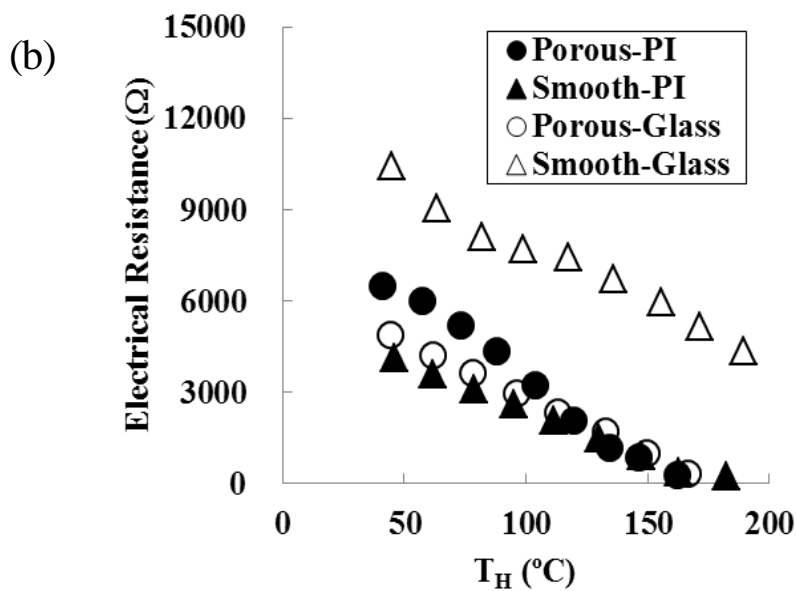
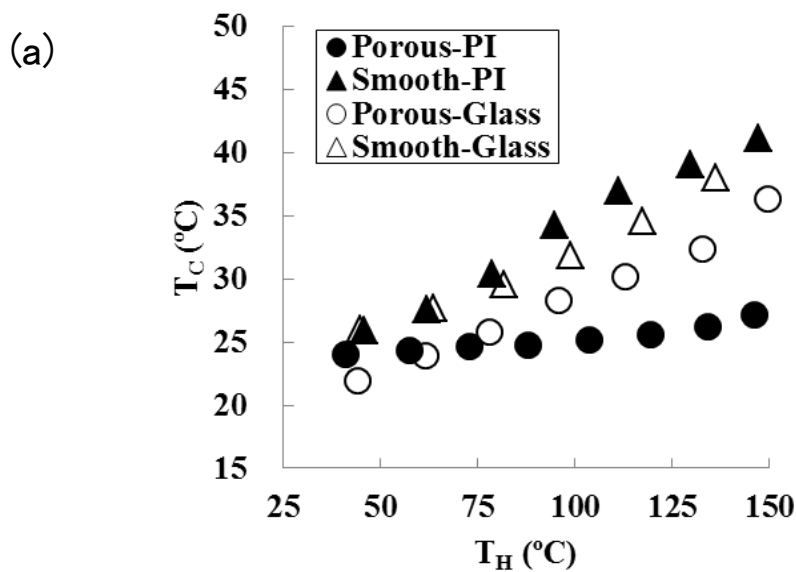
* κ_{l1} : Experimental result of lattice thermal conductivity

κ_{l2} :Calculated value of lattice thermal conductivity

3.7.3 ポーラス熱電薄膜のモジュール特性評価

サブミクロン構造がモジュール特性に与える影響を調べるために、PI 基板とガラス基板上に熱電モジュールを作製した。**Fig. 3-11** にモジュール加熱温度ごとの低温部の温度、モジュール内部抵抗、開放電圧、最大出力の関係を示す。薄膜ポリイミド上でモジュールを作製したサンプルは加熱温度が高くなっても加熱部と反対側の温度上昇がほとんど見られなかった。これは、サブミクロン構造を導入することで熱伝導率が低減したためである。一方、材料の熱伝導率は同じであるが基板の厚みが厚いガラス基板上でモジュールを作製すると熱伝導率低減の効果がほとんど見られず、加熱部と反対側も温度上昇が見られた。モジュール内部抵抗は加熱温度が上昇するにつれて全てのモジュールで低減するなど、半導体としての性能を示し、開放電圧は加熱温度が上昇するにつれて増加し、サブミクロン構造を有する材料のほうがガラス基板、PI 基板ともに温度差が大きくなるため生じる開放電圧も大きくなり、PI 基板上に作製したポーラス構造を有するモジュールで加熱温度 160 °C、温度差 130 °C の時に開放電圧が最大値 0.6 V となった。また、サブミクロン構造を有し、PI 基板上で作製したモジュールは加熱温度 160 °C、温度差 130 °C の時に開放電圧 0.6 V、最大出力 500 μW となりサブミクロン構造を導入することで材料の熱伝導率が低減し、加熱時の温度差がより大きくなり電圧が増加したため出力が 1.5 倍になった。今回作製したモジュールは有効面積 12.5 cm^2 に $ZT = 1$ の材料 19 対からなっており、その出力密度は単位面積当たり 4 W/m^2 となった。蒸着法の利点である、素子の小型化を行い同一面積に高集積化を行えば **Fig 3-12** のように出力が推移すると考えられ、1000 対で 200 W/m^2 と非常に高い出力が得られる可能性を持っている。

Fig. 3-13 に作製したフレキシブルモジュールの写真を示す。今回作製したフレキシブルモジュールは曲げても熱電材料や電極に欠陥やクラックが生じていないため、高い屈曲性を有していることが分かった。このようにフレキシブルな薄膜基板上でサブマイクロ構造を有する熱電材料を用いてモジュールを作製することでエネルギーハーベスティング用途として利用可能な高性能なモジュールの作製が可能となった。



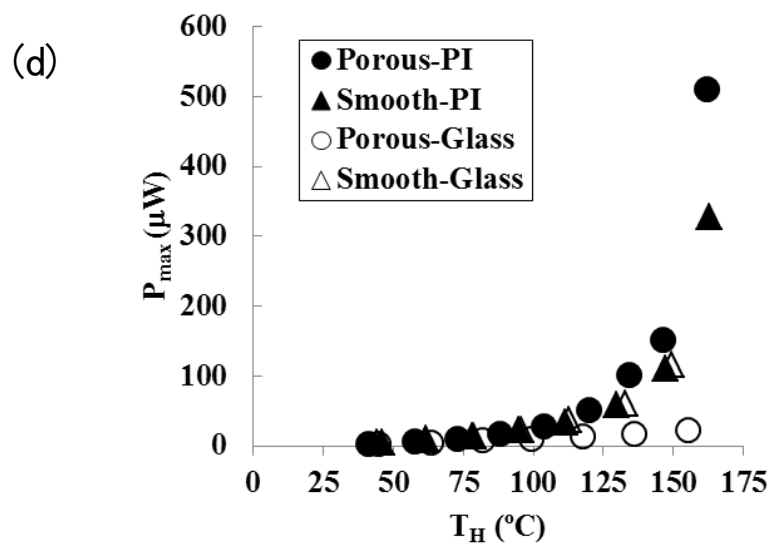


Figure 3-11. Dependence of (a) cooling-side temperature (T_c), (b) electrical resistance, (c) open-circuit voltage and (d) output power of the thermoelectric module on the heating-side temperature, T_H .

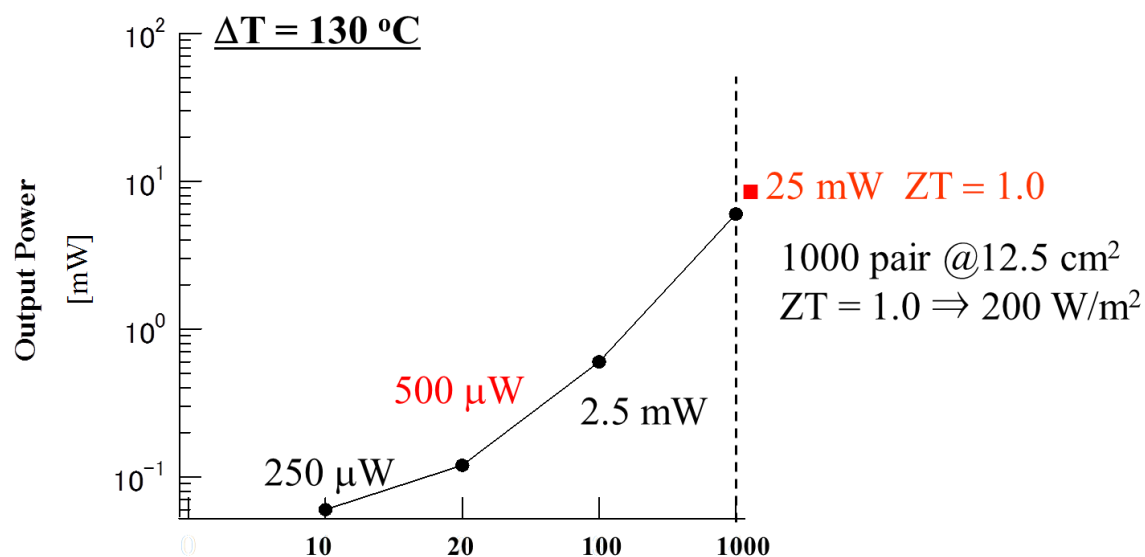


Figure 3-12. Dependence of number of p,n- pairs of the output power.

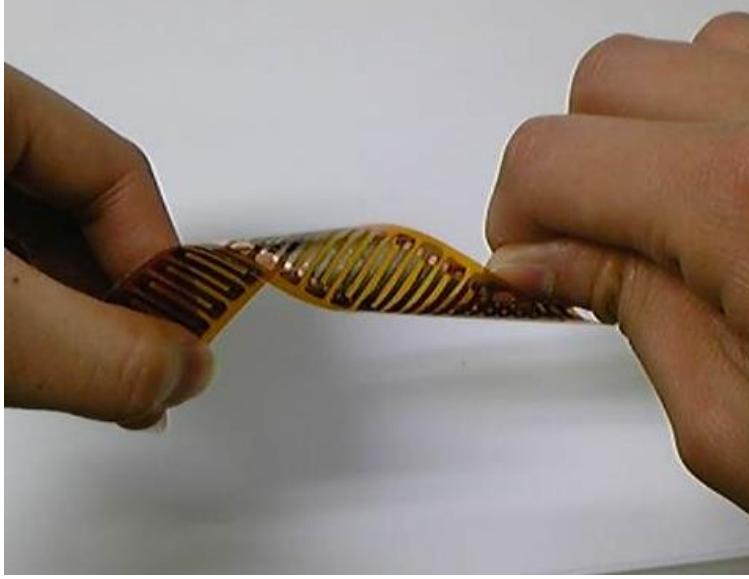


Figure. 3-13. The flexibility of the thermoelectric module.

3.7.4 基板厚みと熱電材料厚みによるモジュール物性への影響

前節で熱伝導率が同じでもモジュール基板厚みによりモジュール両端での温度差が異なるなどモジュール特性に大きな影響を与えることが分かった。これらを詳細に考察するため、熱電材料厚みと基板の厚みを変化させたときの伝熱量を計算し考察を行った。計算に使用した式を (3-8) ~ (3-10) に示す。

$$Q = qA \quad (3-8)$$

$$Q_{total} = (\delta_{TE}\kappa_{TE} + \delta_{sub}\kappa_{sub}) \times \frac{\Delta T}{L} \quad (3-9)$$

$$Q_{total} = (\delta_{TE}\kappa_{TE} + \delta_{sub}\kappa_{sub}) \times \frac{\Delta T}{L} \times \frac{\delta_{TE}}{\delta_{TE} + \delta_{sub}} \quad (3-10)$$

このとき δ_{TE} : 熱電材料厚み = 2×10^{-6} m、 δ_{sub} : 基板厚み [m] (可変: 10 nm ~ 1 cm)、 $\kappa_{TE,Nano}$: ナノ構造を有する熱電材料の熱伝導率 = $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\kappa_{TE,Smooth}$: ナノ構造の無い熱電材料の熱伝導率 = $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 κ_{sub} : 基板熱伝導率 = $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 ΔT : 両端の温度差 = 100°C 、 L : 両端の距離 = $1.5 \text{ cm} = 0.015 \text{ m}$ である。

Fig. 3-14 に基板厚みごとの熱電材料への伝熱量の関係を示す。 δ_{TE}/δ_{Sub} が大きいときはナ

ノ構造有と無の熱伝導率の差が Q_{TE} にも反映されているが、 δ_{TE}/δ_{Sub} が小さいときは基板と熱電材料の膜厚の差の方がより大きく反映されることが分かった。今回使用したガラス基板は 0.7 mm であるため、 $\delta_{TE}/\delta_{Sub} = 2.9 \times 10^{-3}$ である。この時、 $Q_{TE, Porous} = 16.8$ 、 $Q_{TE, Smooth} = 17.0$ となっており、先に述べたようにナノ構造の有無に関わらず同程度の熱量が熱電材料に流れている。そのため、実際に測定した温度上昇もナノ構造の有無で同じような結果が得られたと考えられる。しかし、ポリイミドフィルムは厚み 7.5 μm であり、 $\delta_{TE}/\delta_{Sub} = 0.27$ 、 $Q_{TE, Porous} = 18.9$ 、 $Q_{TE, Smooth} = 34.3$ となっており、 Q_{TE} の値に約 1.8 倍の差がある。このため、実際に測定した際にもナノ構造を含む薄膜ではナノ構造の効果が現れ、低温側の温度上昇がみられなかったと考えられる。

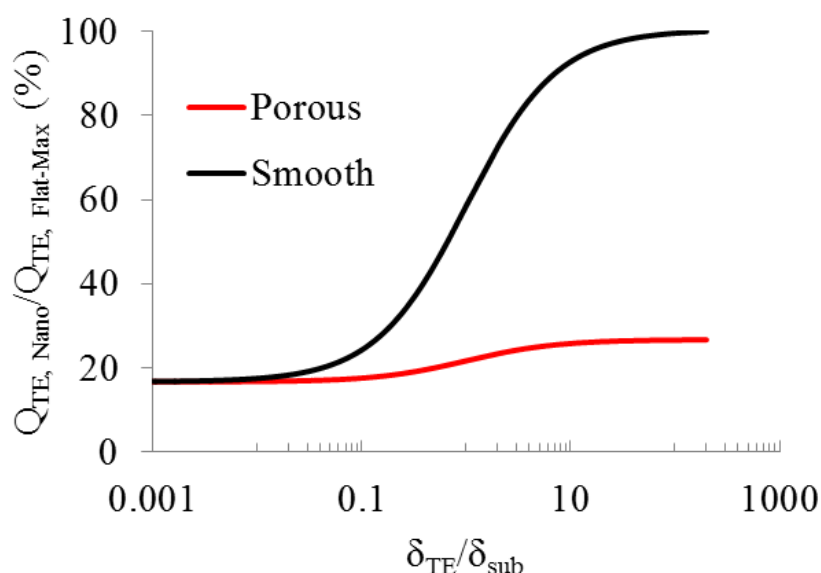


Figure 3-14. Conductive heat ratio between TE film and substrate.

3.8 まとめ

本章では高い屈曲性を有し、エネルギーハーベスティングデバイスに適用可能なサブミクロン構造を有するフレキシブル熱電モジュール作製方法を提案した。鋳型となるテンプレートフィルムは耐熱性の高いPOSSユニットを有するBCPを構造転写用マスクとして用い、相分離させ転写したい耐熱性樹脂のPI上に塗布し、酸素プラズマエッチングにより孔径300~500 nm、孔深さ1 μm 以上のテンプレートフィルムの作製条件を確立することが可能となった。これら基板を用いてアークプラズマ蒸着法により孔径200~300 nmのサブミクロン構造を有するビスマステルル熱電薄膜を作製した。作製したポーラス薄膜の熱伝導率は構造による強いフォノン散乱の効果により、バルク材料やサブミクロン構造を持たない薄膜と比較して低減した。作製したポーラス薄膜は高い屈曲性を有しその無次元性能指数はp- および n 型でそれぞれ1.0であった。これら材料を用いてフレキシブルモジュールを作製したところ、加熱温度160 $^{\circ}\text{C}$ 、温度差130 $^{\circ}\text{C}$ の時に開放電圧0.6 V、最大出力500 μW 、出力密度は単位面積当たり4 W/m^2 となった。ナノ構造の導入と薄膜基板の利用が熱電モジュールの性能を向上させるのに有効であることを証明するとともに、高い屈曲性を有し、エネルギーハーベスティングデバイスとして応用可能な薄膜熱電モジュールの作製に成功した。

今後はこれらモジュールを高集積化しデバイス出力の向上を行っていく。

第4章 印刷法を用いた導電性ポリマー を有するビスマステルル熱電薄膜の作製

4.1 はじめに

本章では、微細構造化したビスマステルル粒子と粒子間の空隙を導電性高分子複合体で充填した塗布型熱電変換材料の作製について述べる。

前章での取り組みのように、一般的に報告されている高性能な熱電変換材料は薄膜型やナノ構造を用いたバルク型が多く、蒸着など真空プロセスやSPSなどを用いて作製されている^(42, 46, 82)。しかしながら、蒸着などの真空プロセスはデバイス作製時のタクトタイムが長いことデバイス作製コストが高くなってしまふ。例えば、スクリーン印刷やインクジェット印刷のような印刷または塗布によるプロセスは、熱電デバイス作製コストを低減できる手法として注目を集めている^(53, 80)。さらに、近年ではポリマー材料や有機材料と熱電材料を混合したハイブリッド材料などを熱電材料に応用した研究例が増えてきている^(49, 50, 60, 61, 63, 111)。有機材料は熱伝導率が低く、高い屈曲性、良好な印刷適性を有するため熱電材料への応用に期待でき、特に導電性高分子であるPEDOT:PSSは高い導電性、屈曲性、光透過率(透明性)を有しているため、有機ELの正孔注入層、有機薄膜太陽電池用正孔輸送層など様々な用途で用いられており、高い伝導性を活かして熱電材料にも応用されている。しかしながら、これら有機材料やハイブリッド材料など印刷法により作製した熱電材料の電気伝導率やゼーベック係数は、蒸着やバルク型の材料と比較して著しく低いのが現状である。これら物性の低下を改善するためには、ハイブリッド材料では薄膜のアニール処理と熱電材料間の空隙を導電性材料で充填することが必要である。本章では熱電材料としてビスマステルル系材料を用い、ジェットミルにより微粒子化することで印刷適性、低熱伝導率化を狙い、塗布後の空隙の充填剤としてPEDOT:PSSと各種添加剤により塗布型熱電変換材料の合成を行った。

4.2 熱電微粒子の作製方法

本研究では、ビスマステルル系材料を、粉碎により微細化し、結晶粒界でのフォノン散乱により熱伝導率の低減を図った。

粉碎は、衝撃・圧縮・せん断といった外力を固体物質に加えることにより微細化を行う機械的操作の一つであり、比表面積の増加、分散性・流動性の向上、焼結品の均一性・成型性の改善など様々な分野において様々な目的に使用されている。また、粉碎される原料の種類は無数に存在し、要求される粉碎品の処理能力や粒度分布も多種多様である。最近では、粒子形状の制御や粒子表面のメカノケミカル効果の発現、さらには複数の材料を分散させて複合化を図るなどといった精密な粒子設計技術の領域にまで、適用範囲が広がっている。その中でも、今回様々な乾式微粉碎方法がある中で、被粉碎材料(粉料)の酸化を抑えた微粒子化が可能かつ粒度分布の幅が非常に狭いシャープな微粒子が作製可能な粉碎方法であるジェットミルでの粉碎を行った。

4.2.1 ジェットミル

ジェットミルは、コンプレッサーなどからの高圧空気をノズルから噴射することにより、形成される高速乱気流中で音速に近い高速スピードで粒子を衝突させる装置であり、高速の気流で搬送した砕料を、衝突体に衝突させることによって微粉碎や解砕、分散を行う粉碎機の総称である。有機・無機を問わず、多くの材料が平均粒径数ミクロン以下に容易に粉碎される微粉碎機である。

ジェットミルは砕料同士を対抗衝突させるタイプや、砕料を衝突体に衝突させて粉碎する“衝突型”や、複数の粉碎ノズルを円形に配列し、高速の旋回気流を形成させて粉碎ゾーンとし、主に砕料の相互衝突により粉碎する”旋回気流型”、“複数のノズルを半円形軌道で配列し粉碎ゾーンとし、その粉碎ゾーンから分級機構へ通ずる往復ダクトを設けたループ型、流動層の中で比較的低い流速で砕料同士の衝突や摩擦を起こさせ、主に表面粉碎で微粉を生成する”流動層型“に分けることが出来る。これらのジェットミルには、それぞれに固有の特徴がある。例えば衝突体衝突型ジェットミルにおいては、砕料が直接衝突板に衝突する構造であるため、衝突確率が高い。また大きな衝撃力が砕料に加わるので比

較的弾性のある材料でも粉砕が可能で粉砕速度が大きくなる⁽¹¹²⁾ことや、体積粉砕が主体となるので生成粒子形状が、循環気流型や流動層型で粉砕された粒子に比較し、非球状のものが多く、旋回気流型ジェットミルでは生成粒子は球に近い粒子の作製が可能である。流動層型ミルにおいては碎料のミル内循環速度がそれほど高速ではないので、ミル内壁の摩耗が少なくコンタミネーションも少ないことや、動力源単位が低い点などが特徴として挙げられる。

本研究では、旋回気流型のジェットミルを用いて熱電材料を粉砕した。

4.3 粒度分布測定方法

一般に微粒子を取り扱う場合には多数の粒子が対象となり、各粒子の粒子径も異なるため、粒子径の分布すなわち粒度分布を評価することは重要である。測定方法には主に、動的光散乱法、レーザー回折・散乱法、画像イメージング法の3通りがある。

4.3.1 動的光散乱法

光子相関法とも呼ばれる。液中の nm オーダーの粒子径の測定に向いている。粒子にレーザービーム (単色光) を照射し、粒子に衝突して出てくる散乱光を検出すると、その粒子のブラウン運動に依存して散乱強度の信号に時間依存の「揺らぎ」が観測される。この「揺らぎ」を散乱強度信号の各時定数における自己相関関数と試料の粘度を考慮して解析することで、粒子のブラウン運動の速度 (拡散係数) が得られる。一般に液中粒子の拡散係数は粒子の大きさに依存したアインシュタインの関係式 (速度論) で計算できることから、その系中の粒子の大きさを知ることが可能である。

本手法は基本的には自己相関関数の計算結果から導き出された、時定数—自己相関係数の緩和曲線が、ある流体中の粒子の拡散係数に依存するという前提に基づいている。このため、その曲線のフィッティングアルゴリズムにより、分布幅や算出粒子径の大きさが変わる。現状、もっとも簡便に液中の nm オーダーの粒子の情報を知ることができる手法であるため、化学工業・半導体・タンパク質科学分野などで多用されている。

4.3.2 レーザー回折法

粒子にレーザービーム (単色光) を照射すると、その粒子の大きさに応じて様々な方向へ回折光、散乱光が發せられる。粒子径が大きい場合 ($\text{mm} \sim \mu\text{m}$) の回折・散乱光は、粒子の後ろ側、即ちレーザービームの進行方向側に集中する。粒子径が小さくなるにつれ ($\mu\text{m} \sim \text{nm}$)、回折・散乱光はレーザービーム進行方向の後ろ側へも広がってくる。これらの光の回折・散乱強度分布を解析して粒子径を求める (フラウンホーファー回折、ミー散乱)。乾式と湿式の両方が測定可能で、一回に処理できる試料量が他の手法に比べ、比較的多く、また簡便であるのが特徴である。

粒子が光の波長に対して十分に大きいときは、散乱よりも回折の現象が支配的になるため、フラウンホーファー回折で近似され、回折光 (粒子を任意の大きさのスリット径と同等) として説明される。粒子の物性係数はその近似式に寄与しないため、光の波長だけで計算できるのが特徴である。

粒子が、光の波長に対して等しいか、やや大きいといったときは、回折と散乱の双方の要素を考慮する必要があるため、ミー散乱で説明される。この散乱パターンは、粒子の径に依存した散乱強度分布をもつ。これを、粒子と分散媒 (水や空気、溶媒) の屈折率を使って、得られた光の強度分布を解析する。粒子群には大きさの異なる多数の粒子が存在しているので、本手法で実際に測定できるのは、体積基準粒度分布として「どれくらいの粒子」、が「どれくらいの割合」で含まれているか、となる。

4.3.3 画像イメージング法

光学顕微鏡・電子顕微鏡などで直接、粒子の画像を取得し、その画像イメージから粒子の大きさに換算する。測定可能な粒子径は画像を取得する観察手法に依存する。測定する粒子の数・量が膨大になると解析に時間がかかり、多量粒子の処理には向かない、という短所がある。しかし、動的光散乱やレーザー回折法と比較して、屈折率や粘度などを考慮しなくてよく、直感的に理解しやすい手法であるのが長所としてあげられる。また体積基準粒子径・個数基準粒子径の双方を測定可能である。近年は PC のデジタル解析技術も進み、大量の粒子を処理することも可能になったため、数万個の粒子の粒子径のみならず、

形状パラメータ（円形度、アスペクト比などで表現される）の統計的処理を行えるようになった。

本章ではジェットミルで粉碎した熱電微粒子の粒度分布測定にレーザー回折法を用いた。

4.4 実験方法

4.4.1 使用試薬

熱電材料にはビスマステルルアンチモン (高純度化学株式会社製、組成: $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$) を導電性高分子は PEDOT:PSS (アグファマテリアル株式会社製、Orgacon S305) を利用した。高分子バインダーにはポリアクリル酸を主ポリマーとしたアクリル系水溶性ポリマー (荒川化学株式会社製、タマノリ G-37)、有機添加剤に用いたグリセリン、N-メチルピロリドン (NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) は和光純薬株式会社製の試薬をそのまま利用した。

4.4.2 塗布型熱電薄膜の作製

4.4.2.1 ビスマステルル微粒子の作製

原料となる平均粒径 $180\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ (p 型) を **Fig. 4-1** に示すジェットミル (株式会社アイシンナノテクノロジーズ製、NJ-50) を用いて窒素ガス雰囲気下 0.15 、 0.30 、 0.95 MPa の条件下で 30 分粉砕を行った。粉砕後の微粒子はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (株式会社堀場製作所製、LA-950, Fig.4-2) を用いて平均粒径を測定した。



Figure 4-1. Photo of jet milling equipment.



Figure 4-2. Photo of particle size analyzer equipment.

4.4.2.2 塗布型熱電薄膜の作製

本章では熱電薄膜を成膜する基板としてポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate: PET) 基板、ガラス基板とアルミナ基板 (京セラ株式会社製、A473T アルミナ基板片面鏡面品) を用いた。基板上に油分や残存ダストがあると成膜及び相分離時に影響を及ぼすため基板洗浄を行った。洗浄方法は各基板をヘキサンの浸漬しながら、10 分間超音波洗浄機 (日本エマソン株式会社製、BRANSONIC) で超音波照射を行うことで油分の除去を行った。その後、アセトン、2-プロパノールで同様の処理を行った。最後に基板を 2-プロパノールに浸漬しながら、10 分間煮沸し、風乾することで洗浄完了とした。

PET 基板上に PEDOT:PSS (固形分: 0.5 wt%)、ポリアクリル酸、各有機添加剤と粉碎したビスマステルル微粒子を加え超音波処理を 10 分間行うことでスラリーを作製した。作製したスラリーを基板上にスピコート法で成膜し、アルゴン雰囲気下 150 °C で 10 分間乾燥させることで膜厚 0.1 ~ 10 μm 塗布型熱電薄膜を作製した。作製した薄膜の膜厚は接触式段差計 (Veeco 社製、Dektak 150) を用いて測定した。作製した薄膜の表面構造を SEM (日本電子株式会社製、JSM-7000F) で評価した。

4.5 熱電薄膜の物性評価

作製した熱電薄膜の電気伝導率は抵抗率計（三菱化学アナリティック製、ロレスタ GP）を用い、四端子法で測定し、ゼーベック係数は2章と同様に定温温度差法を用い⁽¹⁰⁸⁾、熱伝導率は3 ω 法で測定した^(90,91)。測定値より室温での無次元性能指数 ZT を計算した。

4.6 結果と考察

4.6.1 導電性高分子複合体の配合最適化

PEDOT:PSS に添加する添加剤の種類および濃度を変化させた時の電気伝導率、ゼーベック係数およびパワーファクタの関係を **Fig. 4-3** に示す。PEDOT:PSS に高沸点添加剤を加えない場合、バインダーポリマーが絶縁材料であるため電気伝導率は低下した。しかしながら、高沸点添加剤の添加量がバインダーポリマー量の 2 倍以上となると電気伝導率は向上し、グリセリンを添加した際に 555 S cm^{-1} 、NMP で 330 S cm^{-1} 、DMS で 310 S cm^{-1} 、DMSO で 450 S cm^{-1} となった。一般的に PEDOT:PSS に高沸点溶媒を加えると導電性が向上することは知られているが⁽¹¹²⁻¹¹⁵⁾、ガラス転移温度の低いアクリル系ポリマーが入っている場合でも同様の効果が得られた。一方、ゼーベック係数は高沸点溶媒とバインダーの添加により低下したが、電気伝導率が大幅に向上したためパワーファクタは添加剤未添加の PEDOT:PSS よりも高くなり、グリセリンを添加した際に $4.07 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、NMP で $2.77 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、DMS で $2.05 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、DMSO で $3.56 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ となった。電気伝導率は式 (2-6)、ゼーベック係数は式 (2-8) のように示される。添加剤を添加したことによりゼーベック係数が減少しているため、キャリア濃度が低下していると考えられる。しかしながらキャリア移動度がキャリア濃度の減少量よりも大きく向上したため電気伝導率は向上したと考えられる。これは **Fig. 4-4** の導電性高分子複合体の添加剤の添加、未添加の X 線回折 (XRD) パターンより明らかなように、未添加のサンプルは明確なピークを示さない無配向状態となっている。一方、添加剤を添加することで微弱ではあるがピークが観察された。この結果は、添加剤によって PEDOT:PSS の結晶性や配向性が向上したためと考えられる。また、高沸点溶媒の添加により PEDOT:PSS 内の主鎖である PEDOT の会合が緩和したため塗膜内に PEDOT ユニット濃度が高い部分が生じキャリアホッピング距離が長くなったため、見かけの移動度が高くなり電気伝導率が向上した⁽¹¹⁶⁾。

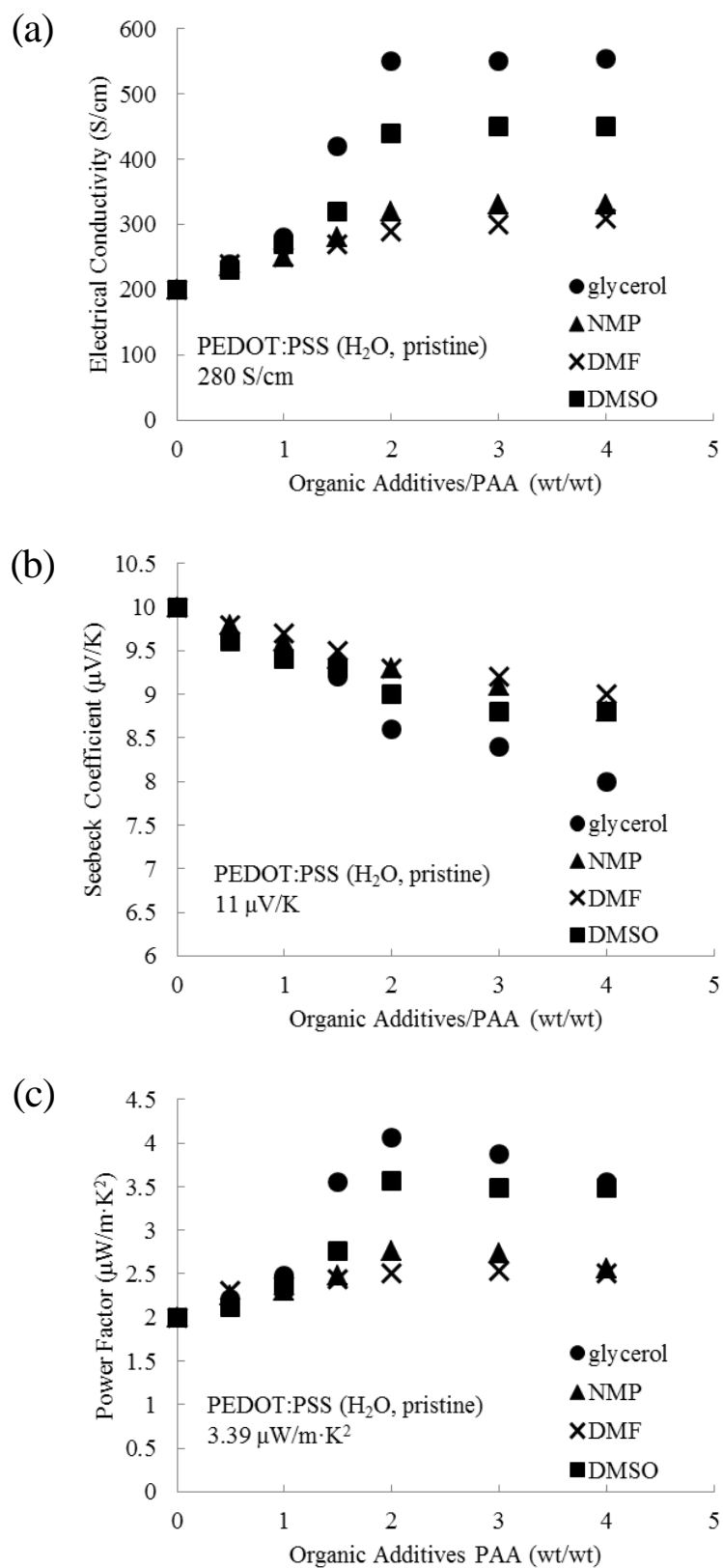


Figure 4-3. Dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor on the weight ratio of high-boiling-point materials added.

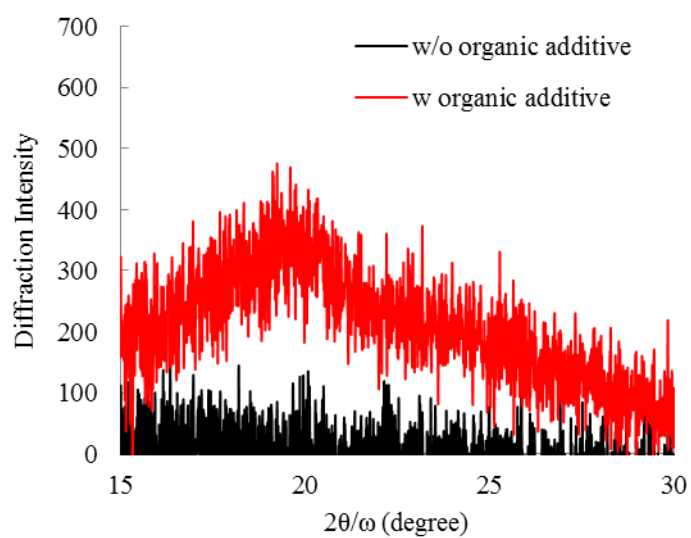


Figure 4-4. XRD pattern of conductive polymer compound.

4.6.2 ビスマステルル微粒子の作製と分散性評価

ジェットミルにより作製したビスマステルル粒子の粒径は、粉碎時の圧力が 0.15、0.30、0.95 MPa の条件下でそれぞれ 5.5、2.8、0.66 μm となった。塗布型熱電薄膜は、熱電半導体微粒子、導電性高分子、高分子バインダー、有機添加剤から構成される。熱電半導体微粒子は合金であるため有機材料と比較して比重が大きく、使用する粒径が大きい場合、溶液作製時に熱電微粒子が沈降してしまう。液中で熱電微粒子が沈降してしまうと成膜後に均一な膜が作製出来ないといった問題点が考えられる。そこで、各粒子径のビスマステルル微粒子を溶液中に分散させ分散性試験を行った。**Fig. 4-5** に分散直後、6 時間後の各溶液の写真を示す。分散後の写真を見ると粒径 180 および 5.5 μm のビスマステルル微粒子を分散させた溶液は分散性が低く 6 時間後には粒子がほぼ完全に沈降していた。一方、粒径 2.8 μm 、0.66 μm のビスマステルル微粒子を分散させた溶液は分散試験内では粒子の沈降が少なく高い分散性が得られている。ビスマステルル粒子の微粒子化や高分子バインダー、有機添加剤を加えたことによる高粘度化によって分散性が向上したと考えられる。塗布型熱電薄膜は高い分散性を示した 0.66 μm 、2.8 μm の粒子を用いて作製することとした。

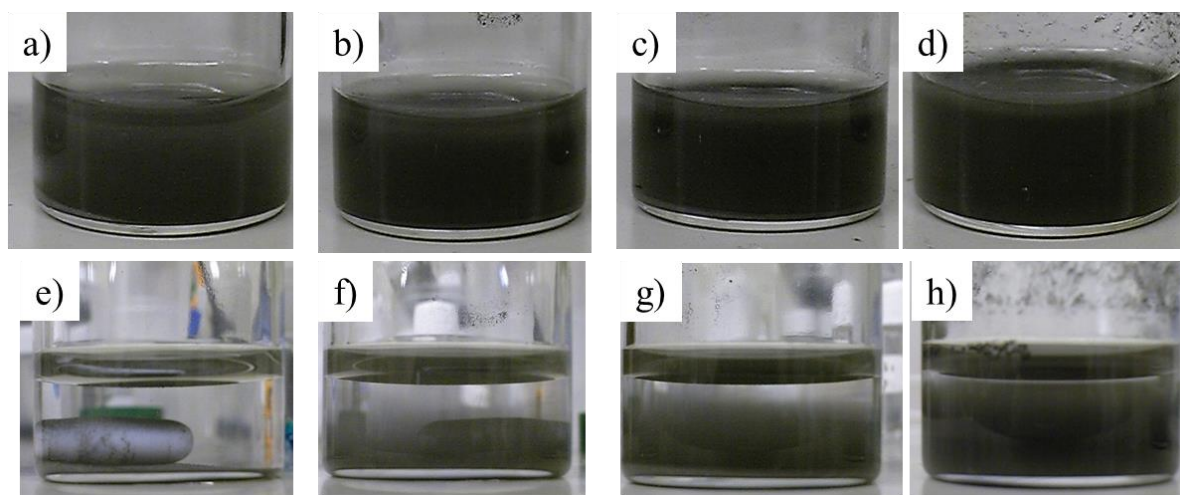


Figure 4-5. Dispersibility test images of thermoelectric particles of various sizes. (a) ~ (d) Starting materials: (a) 180 μm , (b) 5.5 μm , (c) 2.8 μm , and (d) 0.66 μm ; (e) ~ (h) after 6 h: (e) 180 μm , (f) 5.5 μm , (g) 2.8 μm , and (h) 0.66 μm .

4.7 塗布型熱電薄膜の熱電物性評価

4.7.1 塗布型熱電薄膜の電気特性評価

Fig. 4-6 に室温におけるビスマステルル微粒子濃度と電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクタの関係を示す。薄膜の電気伝導率は熱電微粒子の粒径 $0.66\ \mu\text{m}$ で $550\ \text{S cm}^{-1}$ から $420\ \text{S cm}^{-1}$ に、粒径が $2.8\ \mu\text{m}$ の場合で $550\ \text{S cm}^{-1}$ から $380\ \text{S cm}^{-1}$ に減少した。これはアニール処理前のビスマステルル微粒子の電気伝導率は導電性高分子複合体より低いため薄膜内で電気抵抗として作用したためビスマステルル微粒子の割合が増加するほど電気伝導率が低下したためと考えられる。一方、ゼーベック係数はビスマステルル微粒子濃度が増加することで粒径 $0.66\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた薄膜で $42\ \mu\text{V K}^{-1}$ に粒径が $2.8\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた薄膜で $79\ \mu\text{V K}^{-1}$ に増加した。これはビスマステルル微粒子のキャリア濃度が導電性高分子複合体よりも低いために添加濃度が増加すると熱電薄膜のキャリア濃度が減少するため添加量の増加とともにゼーベック係数が向上した。しかしながら、複合材料ではバルク材料と比較するとゼーベック係数の値が小さいため、 $2.8\ \mu\text{m}$ 粒子を 95 wt% 添加した薄膜を $300\ ^\circ\text{C}$ アニール処理を行った。その結果、ゼーベック係数は $110\ \mu\text{V K}^{-1}$ に向上したが、電気伝導率が $2.0 \times 10^{-3}\ \text{S cm}^{-1}$ へと大幅に低下した。これはアニール処理により有機材料が熱分解したためと考えられる。作製した熱電薄膜の室温におけるパワーファクタはビスマステルル微粒子の粒径が $0.66\ \mu\text{m}$ 、 $2.8\ \mu\text{m}$ の粒子を用いることでそれぞれ、 74.1 、 $237.2\ \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ となった。 $2.8\ \mu\text{m}$ 粒子を添加した際の値は、以前に報告された導電性高分子にビスマステルルを添加した薄膜のパワーファクタは $158\ \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ であるため、その値より高くなった^(80,111)。このようにビスマステルル微粒子の空隙を高い電気伝導率を有する導電性高分子複合体で充填することで高性能化が可能となった。

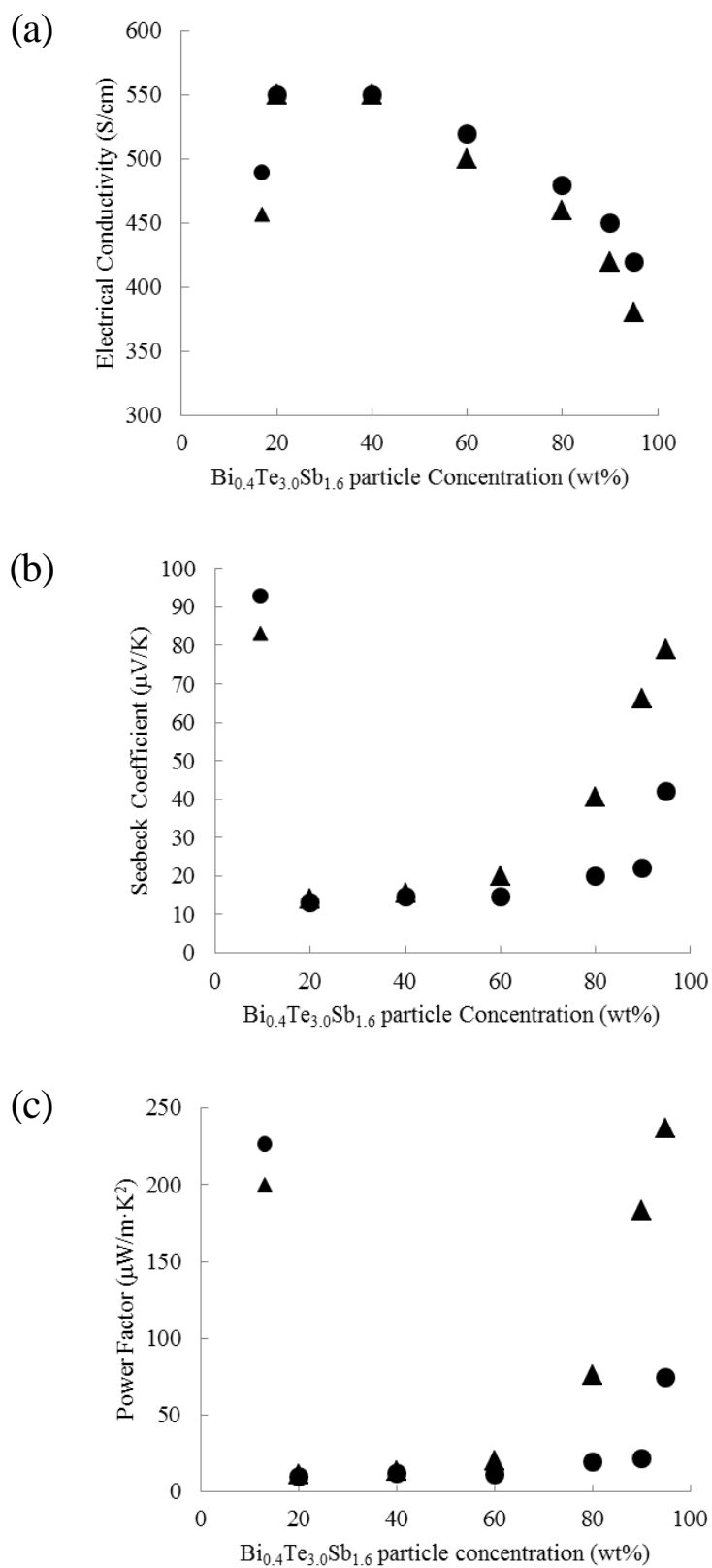


Figure 4-6. Dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor on the weight ratio of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particles.

4.7.2 理論式を用いた塗布型熱電材料の電気特性の考察

ビスマステルルの微粒子化と導電性高分子の利用により高いパワーファクタを達成することに成功した。しかしながら、バルク材料と比較すると十分な性能が発現しているとは言えない。これは有機・無機材料間の界面抵抗などの影響が大きいと考えられる。そこで材料間の界面抵抗を無視した際に、今回の材料系でどこまでの性能向上が見込めるのかを、現状の実測値と理論値との乖離を考察するために、一般的な複合材料の電気伝導、熱伝導に用いられる、直列および並列モデルと Maxwell-Euken の式を用いて複合材料における、電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクタの各値について考察を行った。計算に用いた式を (4-1 ~ 4-6) に示す。 σ_1 はバルクビスマステルルの電気伝導率 ($= 840 \text{ S cm}^{-1}$)、 σ_2 は導電性高分子複合体の電気伝導率 ($= 550 \text{ S cm}^{-1}$)、 S_1 はビスマステルルのゼーベック係数 ($= 212 \mu\text{V K}^{-1}$)、 S_2 は導電性高分子複合体のゼーベック係数 ($= 8.6 \mu\text{V K}^{-1}$)、 x はビスマステルル微粒子の重量パーセント濃度を用いた。モデル式より計算した値を用いパワーファクタを算出した。

$$\sigma = \sigma_1 x + \sigma_2 (1 - x) \quad (4-1)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{x \sigma_2 + (1-x) \sigma_1} \quad (4-2)$$

$$\sigma = \frac{2\sigma_2 + \sigma_1 - 2x(\sigma_2 - \sigma_1)}{2\sigma_2 + \sigma_1 + x(\sigma_2 - \sigma_1)} \times \sigma_1 \quad (4-3)$$

$$S = S_1 x + S_2 (1 - x) \quad (4-4)$$

$$S = \frac{S_1 S_2}{x S_2 + (1-x) S_1} \quad (4-5)$$

$$S = \frac{2S_2 + S_1 - 2x(S_2 - S_1)}{2S_2 + S_1 + x(S_2 - S_1)} \times S_1 \quad (4-6)$$

Fig. 4-7 にビスマステルル粒子添加濃度ごとの物性値の計算結果を示す。電気伝導率の値は全てのモデル計算値と比較して小さくなった。これはビスマステルル粒子をアニール処理していないため、膜内に微粒子間の空隙が生じているためと考えられる。今回導電性高分子でその空隙を充填したが、アニール時の結晶成長ほどの効果は得られておらず、無機-有機材料という異種材料間の接触抵抗が大きいためだと考えられる。一方、ゼーベック係数は並列モデルとの乖離は大きかったが直列モデル、Maxwell-Euken の式とはよい一致を示した。

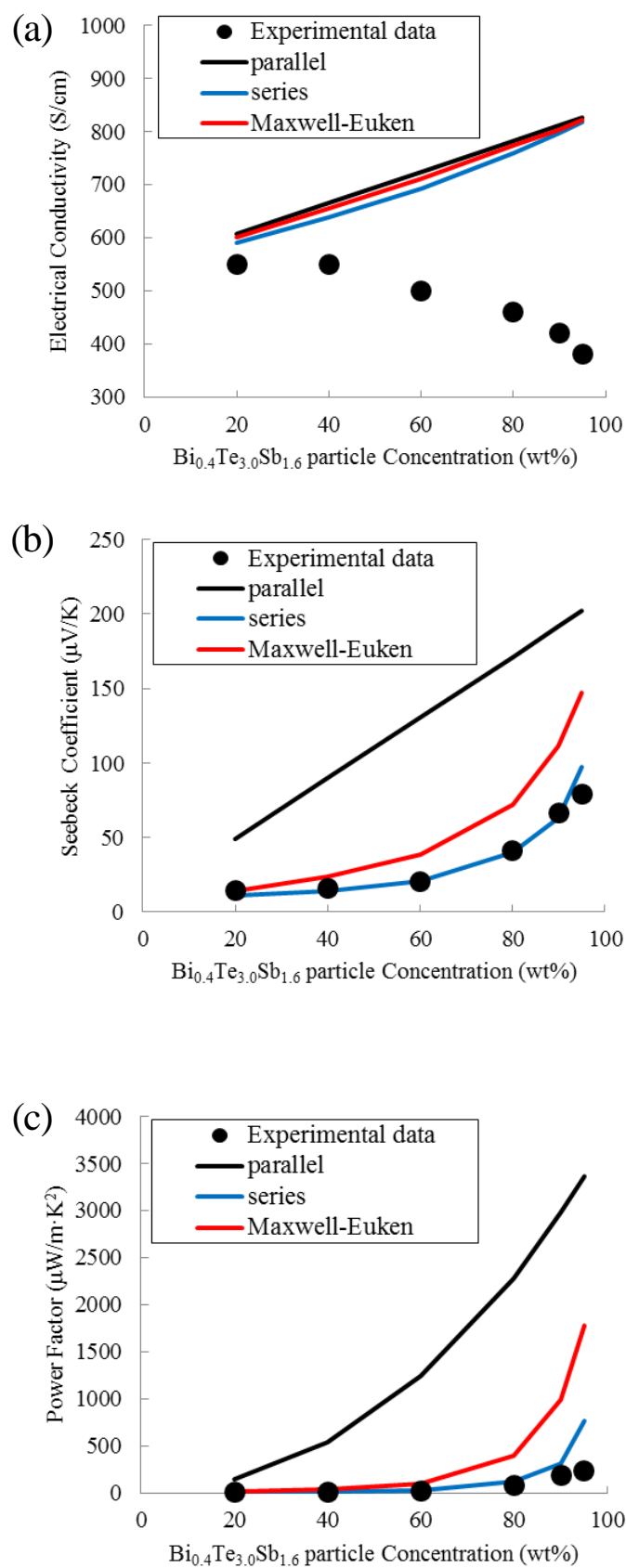


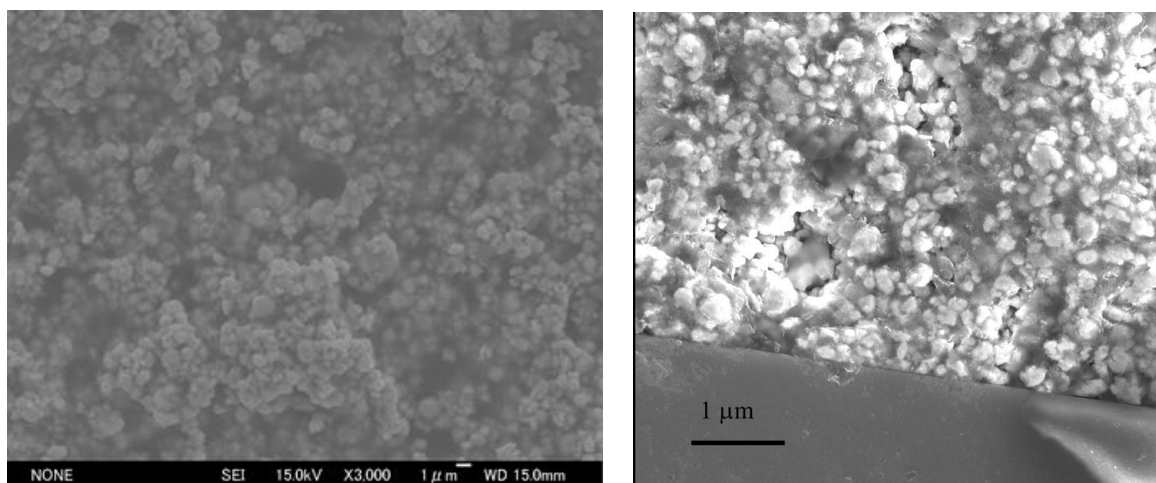
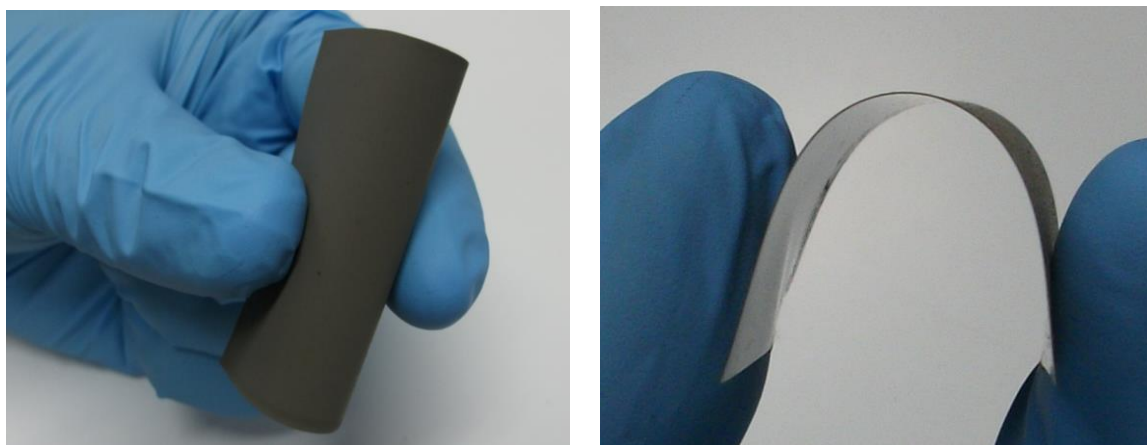
Figure 4-7. Dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient and (c) power factor on the weight ratio of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particles in parallel and series and Maxwell-Euken models.

4.7.3 塗布型熱電薄膜の熱伝導率評価と室温での無次元性能指数

前節で作製したビスマステルル微粒子を 95 wt% 含む塗布型熱電薄膜の熱伝導率を測定することで、室温での無次元性能指数 ZT を評価した。**Table. 4-1** に作製した熱電薄膜の熱電特性を示す。3 ω 法で測定した厚み方向の熱伝導率は 0.66 μm 、2.8 μm でそれぞれ 0.24 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、0.36 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ となり、バルクビスマステルルよりも大幅に低減し、導電性高分子複合体と同程度の値となった。熱伝導率が低減された主な理由として 2 つの要因が考えられる。まず一つ目は、粉碎により熱電材料を微細化することで膜内に結晶粒界が増えたため、その粒界でフォノン散乱が生じたため熱伝導率が低減したと考えられる。二つ目の要因として、**Fig. 4-8** に作製した熱電薄膜の表面及び断面 SEM 像から明らかなよう、ビスマステルル微粒子間の空隙が導電性高分子複合体で充填されていることがわかる。導電性高分子複合体の熱伝導率は 0.2 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ であり、低熱伝導率材料で隙間なく充填されていることも熱伝導率が低減した一つの理由であると考えられる。このように、今回の熱伝導率の低減は粉碎した熱電微粒子により結晶界面でのフォノン散乱が生じたこと及び低熱伝導率材料で空隙が充填されたことに起因すると考えられる。屈曲性評価を行うために PET 基板上に作製したハイブリッド熱電材料の外観を **Fig. 4-9** に示す。サンプルを複数回折り曲げても熱電薄膜にはクラックや剥離は生じなかった。これは先ほどの SEM 像よりも明らかなように脆弱であった無機材料であるビスマステルルの空隙周辺を導電性高分子及び高分子バインダーで充填したために高い屈曲性を付与できたと考えられる。また室温での ZT は 0.66 μm 、2.8 μm でそれぞれ 0.09、0.20 となり粉碎や有機材料の使用による熱伝導率の低減により ZT を向上させることに成功した。更なる高性能化のためにはゼーベック係数の向上が必要不可欠であり、そのためには成膜後の薄膜のアニール処理が必要となるため導電性を維持できアニール処理に対応可能な導電性有機材料の探索を行っていく。

Table 4-1. Thermoelectric properties of the thermoelectric thin films.

Sample	Particle Diameter (μm)	Particle Concentration (wt%)	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	ZT (300 K)
$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particle	0.66	95	420	42	0.24	0.09
$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particle	2.8	95	380	79	0.36	0.20
$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particle ^(a)	2.8	95	0.002	110	-	-
Conductive polymer compound	-	-	280	11	0.2	0.005
$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particle ⁽⁸⁰⁾	0.05	100	72	135	-	-
p- Bi_2Te_3 particle ⁽¹¹¹⁾	2 ~ 5	90	60 ~ 70	140 ~ 150	0.52	0.08
Bulk $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$	-	-	840	212	1.5	0.8
$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin film (as deposited) ^b	-	-	165	191	0.8	0.23

^a The sample annealed at 300 °C.^b The sample fabricated with flash evaporation method.**Figure 4-8.** In-plane and cross-plane images of thermoelectric compound thin films.**Figure 4-9.** Photographs of flexible thermoelectric thin films.

4.8 まとめ

本章ではp型ビスマステルル微粒子、導電性高分子、有機バインダー、有機添加剤からなるフレキシブルプリント型熱電薄膜の作製方法を提案した。熱電材料をサブミクロンレベルまで微粒子化することで比重の大きな無機合金でも溶液中に分散させることが可能となった。また微粒子化により結晶粒界でのフォノン散乱が増加したことで低熱伝導率である導電性高分子複合体を空隙に充填したことにより、厚み方向の熱伝導率が大幅に低減できた。有機材料の利用により熱電材料の高い屈曲性を付与することもでき、最終的にビスマステルル微粒子濃度が95 wt%の時に室温で $ZT=0.2$ を達成した。

第5章 耐熱性樹脂とイオン液体を用いた高性能塗布型熱電変換素子の作製

5.1 はじめに

本章では、マイクロ構造化したビスマステルル微粒子と耐熱性高分子であるポリイミドをバインダーとして用い、空隙の充填剤に耐熱性が高く、絶縁性材料ではないイオン液体を用いた塗布型熱電変換材料の作製について述べる。

前章でビスマステルル粒子のマイクロ構造化により材料内の結晶界面を増やすことで界面でのフォノン散乱により熱伝導率を低減し、微粒子間の空隙を導電性高分子複合体で充填することで電気伝導率の低下を抑制し、塗布型としては高性能で屈曲性の高い、有機-無機ハイブリッド塗布型熱電材料の開発について述べた。しかしながら、バルク材料と比較すると特にゼーベック係数が低く、アニール処理による特性改善を試みたが、有機材料の熱分解により十分な性能は得られていない。高い電気伝導率とゼーベック係数の両立には塗布後の薄膜のアニール処理や薄膜を高圧でプレス処理することによる空隙の低減が必要になるが後者は現実的には困難であり、前者の熱電材料のアニール温度でも耐熱性を有する有機材料の検討が現実的である。Madan らのグループはテルル系材料とバインダーにエポキシ樹脂を用いることで材料の相転移温度でも分解しない塗布型熱電材料の開発に成功しており、アニール処理を行うことで p 型材料はバルク材料に匹敵する性能が発現している⁽⁵⁵⁾。しかしながら、硬化に長い時間を有すること、十分な屈曲性を得られていないことや $ZT = 0.4$ 程度と薄膜や高性能なバルクビスマステルルと比較すると性能が不十分であるなどの問題点がある。そのため本論文では耐熱性と高い屈曲性を有する材料としてエンジニアリングプラスチックに着目した。本章ではその中でも耐熱性フィルムとして高い実績があり溶液で扱うことが出来るポリイミドを利用した。ポリイミドはポリアミック酸溶液を加熱し熱イミド化を行うことで、高耐熱、耐溶剤性の高い材料となることが知られており、電子回路材料の絶縁性基材や宇宙用途など過酷な環境下で用いられることから、ビスマステルルのアニール処理条件である $200 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度でも十分な耐熱性を有している。しかしながら絶縁性材料であるためビスマステルル微粒子の空隙をポリイミドのみで充填すると電気伝導率が低減する。そこで耐熱性が高く、非絶縁性の

材料として、不揮発性で燃料電池などに用いられるイオン液体に着目した。本章では、熱電材料の熱分析により最適なアニール温度とプロセス範囲で耐熱性があるイオン液体を探索し、高性能な塗布型熱電材料の作製を行った。

5.2 イオン液体 (Ionic Liquid)

イオン液体はイオンのみからなる塩の一種である。塩とは陰イオン（アニオン）と陽イオン（カチオン）からなる物質で、NaCl などの無機塩は小さなイオンから構成されており、イオン間の静電相互作用が非常に強いために、800 °C 以上に加熱しないと液体にならない。そのため、無機イオンの代わりに大きい有機イオンを用い、イオン間の相互作用を弱めることで、室温付近でも液体状態の塩ができることが知られており、その中でも 150 °C 以下で液体状態の塩は特にイオン液体（イオン性液体、イオン性流体とも）あるいは常温熔融塩と呼ばれている。代表的なイオン液体の構造式を **Fig. 5-1** に示す。また、イオン液体の特徴として、①支持電解質を加えなくても電流を流すことができ、また電位窓も広い。イオンのみから構成されているので電気を良く通し、イオン伝導率は $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度である、②一般的に $-30 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim +300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度域で液体状を維持する。また、種類によっては $+400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ でも物性変化が少なく耐熱性が高い、③有機イオンを構成イオンとしているために多様性に富み、様々な物性・機能、溶解性を持たせることができる、などがある。コンデンサーやリチウムイオン電池などから、燃料電池や太陽電池などの開発を促進する素材として注目されている。また、蒸気圧をほぼ持たないことから環境負荷が低い溶媒としてめっき用途や、高い耐熱性からさまざまな反応溶媒としても期待される。このように高い耐熱性と、有機材料としては比較的良い導電性を有するため、熱電変換材料の導電性充填剤として用いた。

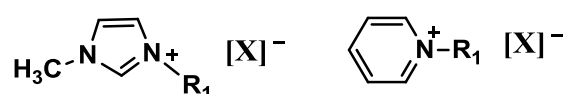


Figure 5-1. Chemical structure of ionic liquid.

5.3 物性評価方法

5.3.1 示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry, DSC)

示差走査熱量計 (DSC) は、一定の熱量を与えながら、基準物質と試料の温度を測定して、試料の熱物性を温度差として捉え、試料の状態変化による吸熱反応や発熱反応を測定する測定方法のことである。DSC による熱物性測定は、熔融のような単純な熱による状態変化だけでなく、構造の相転移、結晶化などを把握することが可能であり、高分子材料、有機材料、金属、セラミックなどの物性評価に広く応用されている。測定方法には熱流束示差走査熱量測定 (熱流束 DSC) と入力補償示差走査熱量測定 (入力補償 DSC) があり熱流束 DSC は試料および基準物質の温度を変化させながら、その試料および基準物質の温度差を、単位時間あたりの熱エネルギー (熱流束) へと変換し、これを温度の関数として測定しているものである。入力補償 DSC では試料と基準物質の温度を、一定のプログラムに従って変化させながら、その試料および基準物質の温度が等しくなるように、両者に加えた単位時間あたりの熱エネルギーの入力差 (補償エネルギー) を温度の関数として測定しているものである。

本研究では熱流束 DSC を用いた。**Fig. 5-2** に熱流束 DSC の構成例を示す。熱流束 DSC では、温度制御されたヒートシンクを持ち、試料、基準物質と、ヒートシンクの間に熱抵抗体を設け、この熱抵抗体の定まった場所で温度差を検知する。熱流のフィードバックは熱抵抗体を介してヒートシンクとの熱交換で行われる。ヒートシンクー試料間、及びヒートシンクー基準物質間に流れる熱流差は検知している温度差に比例する。この温度差を温度ー電圧変換素子 (熱電対等) で検知することにより、DSC 信号として出力する。

このように DSC では試料の融解、ガラス転移、結晶化、熱硬化などの転移の他、熱履歴の検討から比熱、純度など様々な測定が可能であるため本研究ではビスマステルルの相転移温度測定に用いた。

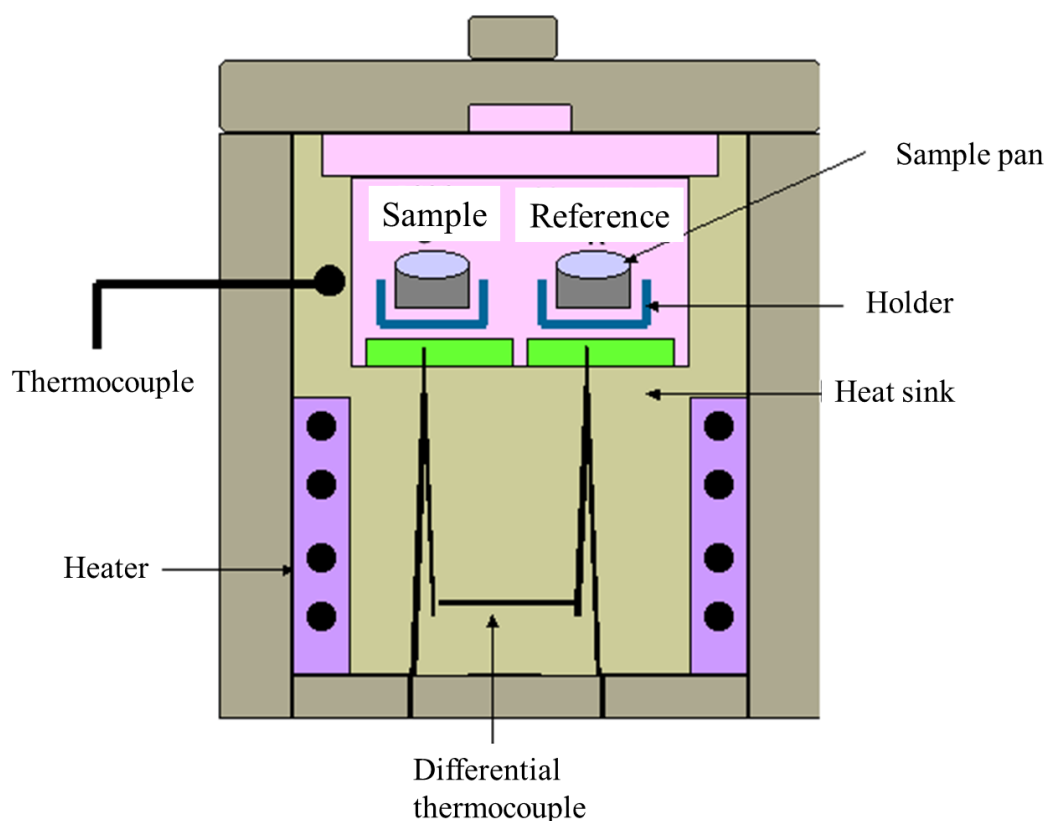


Figure 5-2. Schematic illustration of differential scanning calorimetry equipment.

5.4 実験方法

5.4.1 使用試薬

熱電材料にはビスマステルルアンチモン（高純度化学株式会社製、組成： $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ ）を用い耐熱性樹脂にはポリイミド前駆体溶液（日産化学株式会社製、サンエバー、固形分 8 wt%）を用いた。イオン液体として用いた物質の化学構造式を **Fig. 5-3** に示す。1-メチル-3-メチルイミダゾールブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾールヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-4-メチルピリジニウムブロミド、1-メチル-4-メチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェートはいずれも東京化成工業株式会社製の試薬をそのまま利用した。

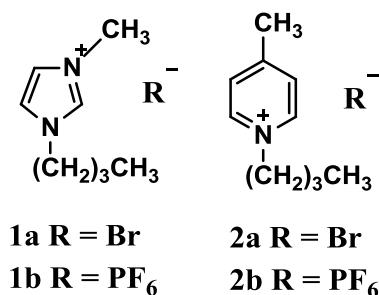


Figure 5-3. Chemical structure of ionic liquid in this thesis.

5.4.2 塗布型熱電薄膜の作製

本章では熱電材料を成膜する基板としてガラス基板、アルミナ基板とポリイミドフィルムを用いた。基板上に油分や残存ダストがあると成膜及び相分離時に影響を及ぼすため基板洗浄を行った。洗浄方法は各基板をヘキサンに浸漬しながら、10 分間超音波洗浄機（日本エマソン株式会社製、BRANSONIC）で超音波照射を行うことで油分の除去を行った。その後、アセトン、2-プロパノールで同様の処理を行った。最後に基板を 2-プロパノールに浸漬しながら、10 分間煮沸し、風乾することで洗浄完了とした。

ポリイミド前駆体溶液、イオン液体、粉碎したビスマステルル微粒子（粒径: 2.8 μm ）を加え、超音波処理を 10 分間行うことでスラリーを作製した。作製したスラリーをガラス基板上にスピコート法で成膜し、アルゴン雰囲気下 150 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間加熱することで熱イミド化を行い、膜厚 5 ~ 20 μm の塗布型熱電薄膜を作製した。作製した薄膜の結晶成長を促すためにアルゴン-水素混合ガス雰囲気下、各温度で 1 時間アニール処理を行った。ビスマステルル微粒子の相転移温度は DSC（島津株式会社製、DSC-60）を用いて測定した。作製した薄膜の膜厚は接触式段差計（Veeco 社製、Dektak 150）を用い、薄膜の表面構造は SEM（日本電子株式会社製、JSM-7000F）で評価した。

5.5 熱電薄膜の物性評価

作製した熱電薄膜の電気伝導率は抵抗率計（三菱化学アナリテック製、ロレスタ GP）を用い、四端子法で測定し、ゼーベック係数は第2章と同様に定温温度差法を用い、熱伝導率は3 ω 法で測定した。測定値より室温での無次元性能指数 ZT を計算した。

5.6 結果と考察

5.6.1 熱電材料の熱物性評価

Fig. 5-4 に p-Bi₂Te₃ 粉末及び p-Bi₂Te₃ とポリイミドを混合した化合物の DSC 測定結果を示す。p 型では 136 °C と 420 °C にピークが観測された。136 °C のピークはポリアミック酸の熱イミド化に由来するピークであり、420 °C のそれは Te の相転移に由来するピークである^(117, 118)。

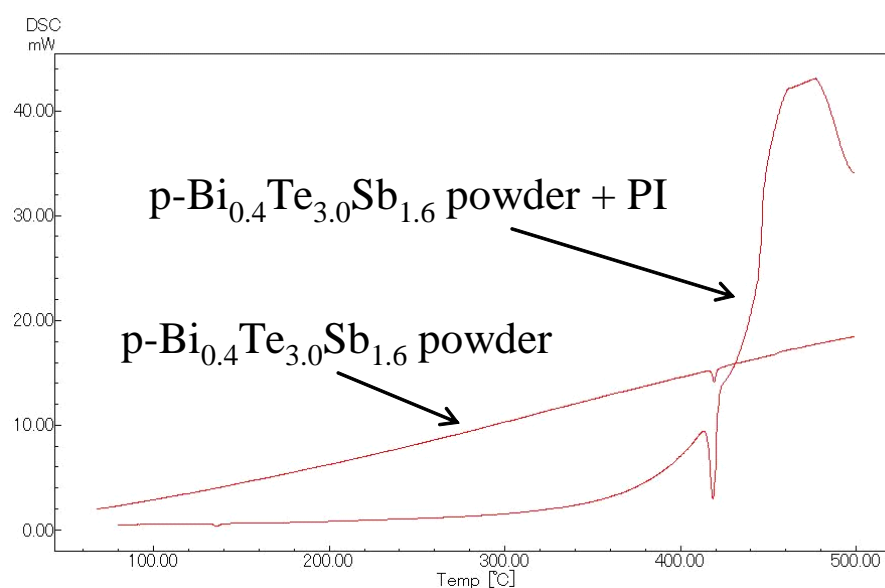


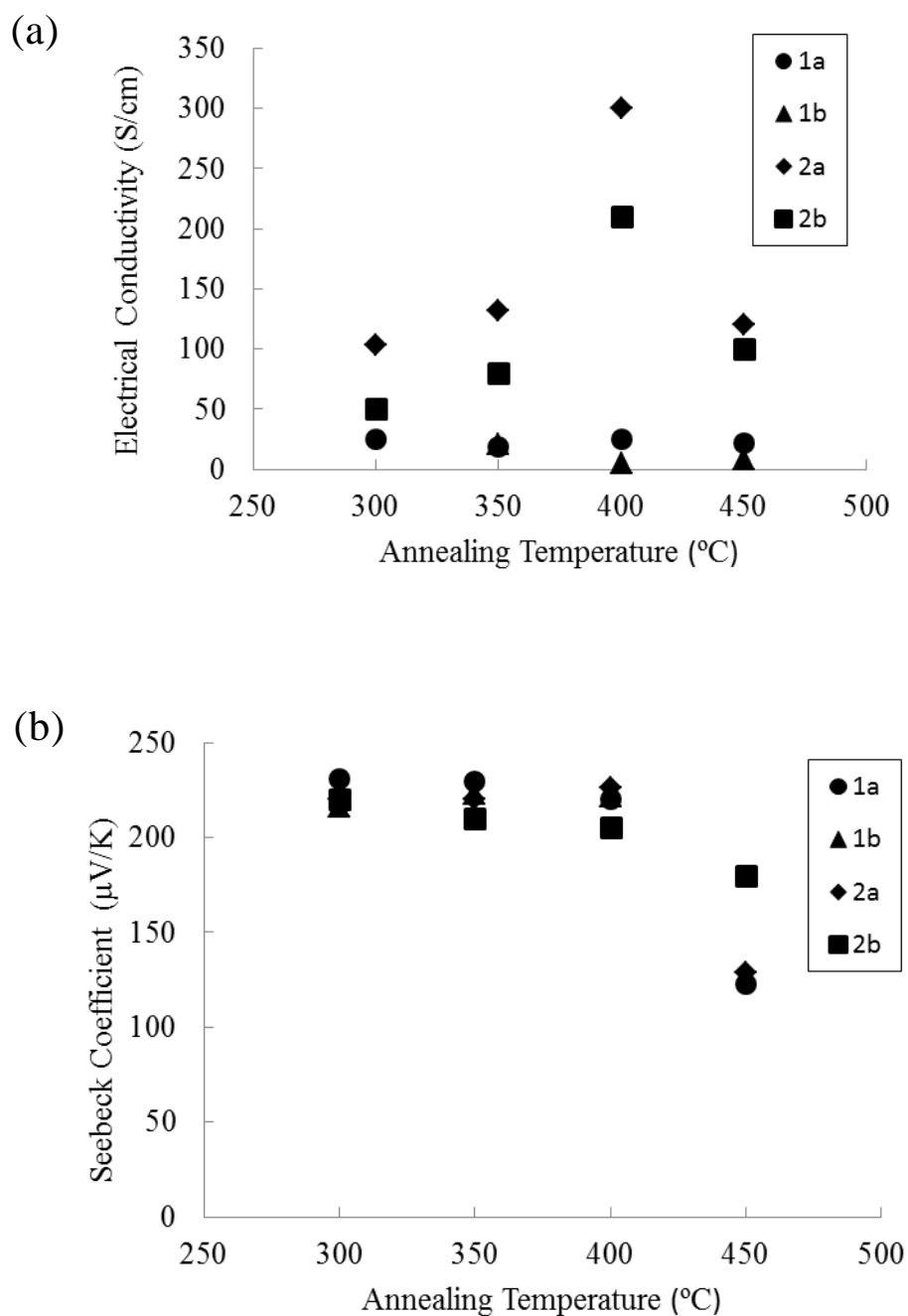
Figure 5-4. DSC profile of p-Bi₂Te₃ powder and a mixture of p-Bi₂Te₃ and PI (95/5 wt%).

5.6.2 熱電薄膜のアニール処理条件最適化

Fig. 5-5 に室温で評価したアニール温度と電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクタの関係を示す。電気伝導率はアニール温度が高くなるにつれて向上し、特にカチオンとしてピリジン骨格を有するイオン液体 (2a、2b) を添加したものはアニール温度が 400 °C の時にもっとも大きな値を示した。アニオンが臭化物イオン、ヘキサフルオロリン酸の 2a、2b でそれぞれ 300 、 210 S cm^{-1} を示した。イオン液体を加えていない薄膜の電気伝導率は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台と非常に低かった。これはビスマステルル微粒子の周りの空隙を絶縁性材料のみで充填しているためと考えられる。**Fig. 5-6** に作製した塗布型熱電薄膜を 400 °C でアニール処理した後の SEM 像を、**Fig. 5-7** にアニール温度ごとの薄膜中のアニオン成分組成分布及び p-Bi₂Te₃ の組成分布を示す。

SEM 像よりビスマステルル微粒子間の空隙は PI 及びイオン液体で充填されており、空隙がほとんどないことが分かる。しかしながら EDX 分析の結果より電気伝導率の高かった 2a、2b フィルムはアニール処理後もアニオンに由来する元素のピークが検出されたが、電気伝導率の低かったカチオンにイミダゾール骨格を有するもの (1a、1b) は膜内でのアニオン由来のピークが消失しており、高温でのアニール処理でイオン液体が分解して、そのため電気伝導率が低くなっていると考えられる。一方、ゼーベック係数はすべての薄膜で 400 °C まではほぼ一定の $200 \sim 220 \mu\text{V K}^{-1}$ の値を示した。この値はバルクのビスマステルルと同等の値であり、塗布型材料でもアニール処理することで大幅な改善が見られた。しかしながら、450 °C 以上に加熱するとゼーベック係数が低下しているが、これは DSC の結果からも明確なように 450 °C でのアニール処理で Te の選択的な蒸発が起こり、Te 由来のピークが減少し、ゼーベック係数が低減したと考えられる。また今回作製した薄膜のパワーファクタの最大値はイオン液体ごとにそれぞれ 1.22、0.99、15.3、 $8.88 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ となった。特に $15.3 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ という値は、塗布型で以前に報告されている値より高く、蒸着で作製する薄膜と同程度の値を達成することが出来ている^(55, 83)。このように熱電微粒子間の空隙を耐熱性樹脂とイオン液体

で充填することでアニール処理が可能となり大幅にゼーベック係数が向上し Te の相転移温度である 420 °C 以下の 400 °C でアニール処理したときに最も高いパワーファクタを有する薄膜が得られた。



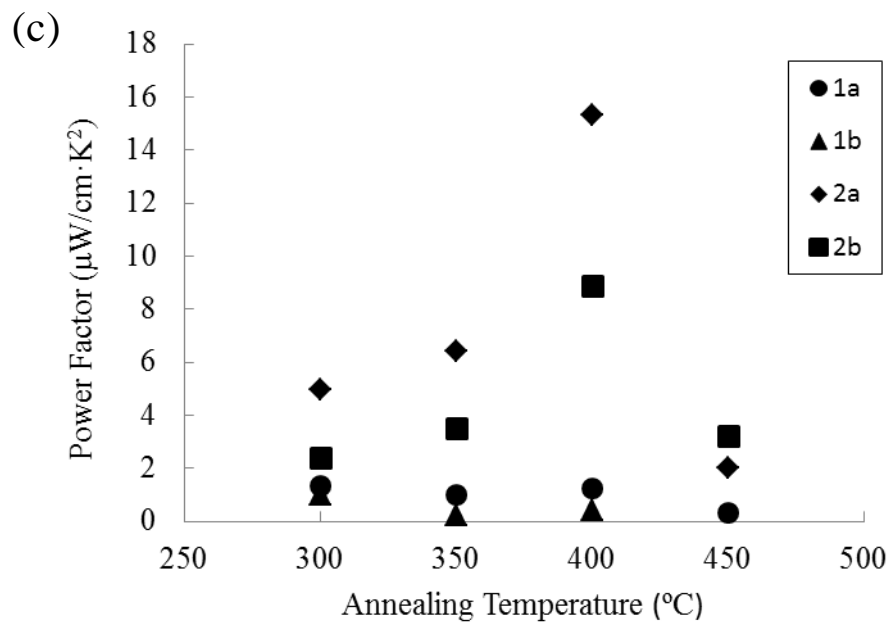
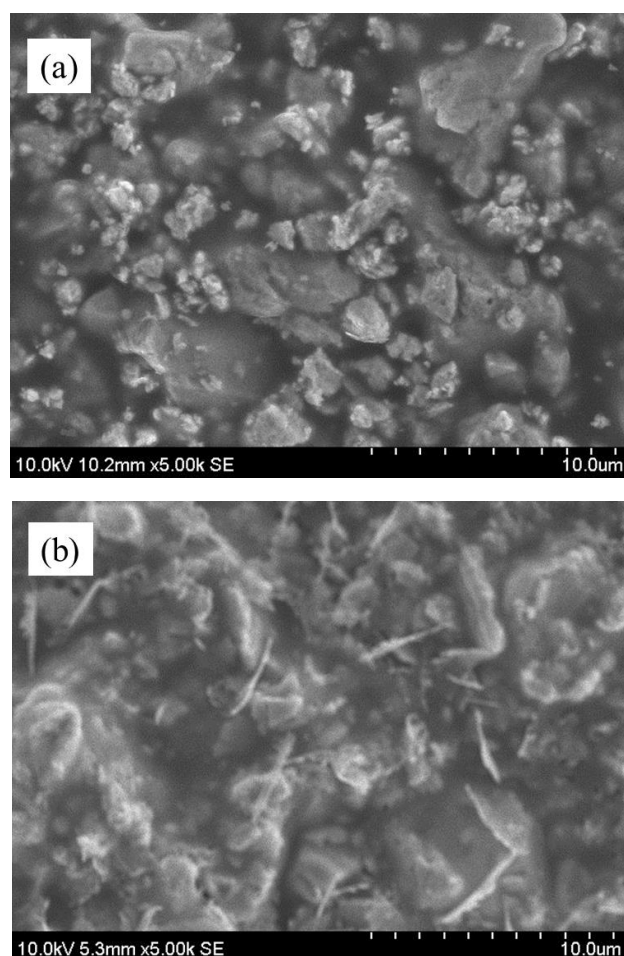


Figure 5-5. Dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor on annealing temperature of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particles.



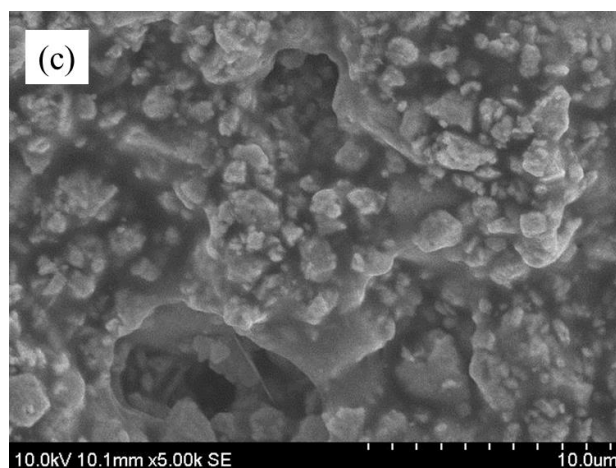
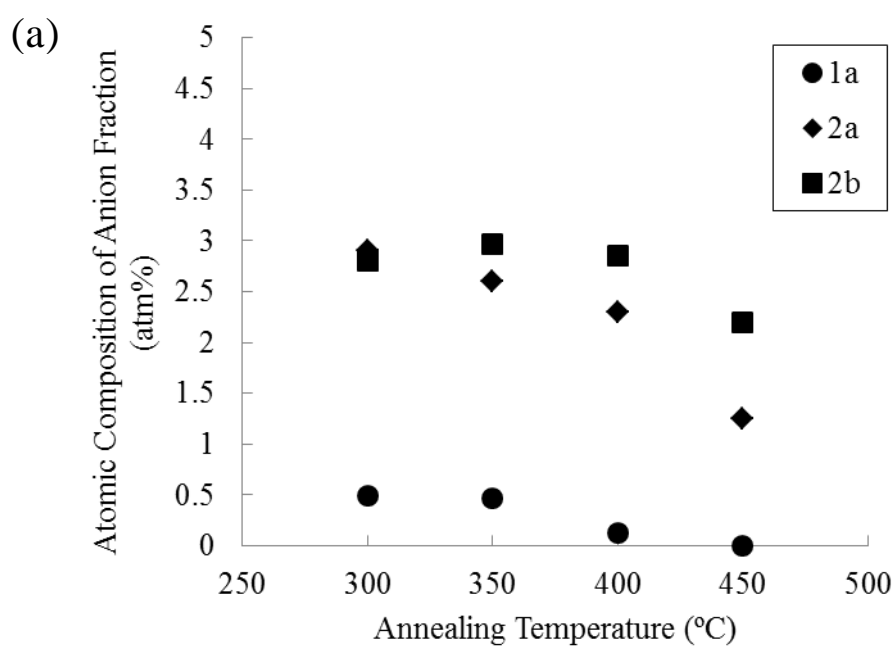


Figure 5-6. SEM images of thermoelectric thin films annealed at 400 °C (a) without ionic liquid, (b) doped with 2a, and (c) doped with 2b.



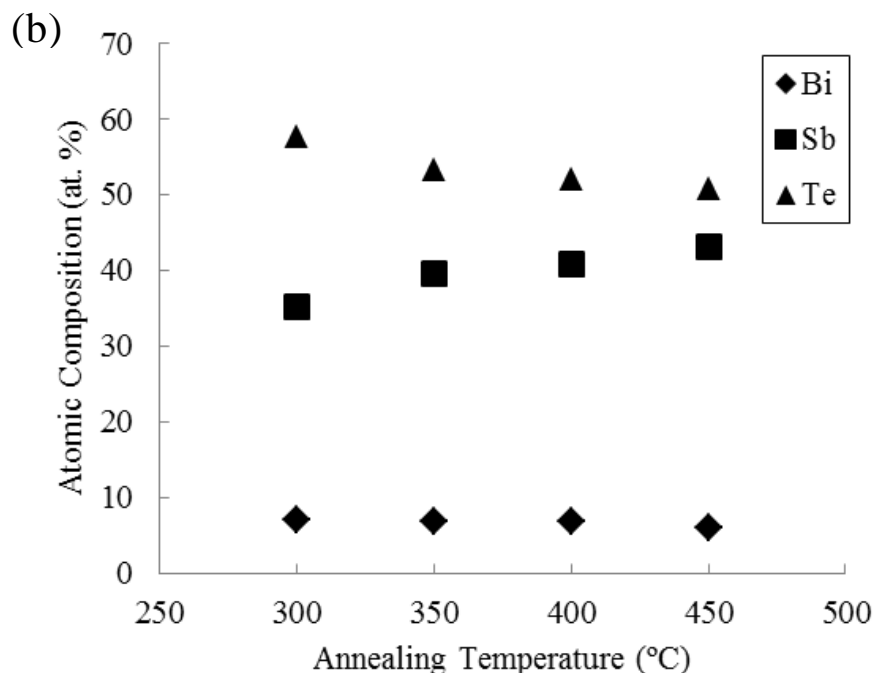


Figure 5-7. Atomic composition of the thin films, (a) anion fraction and (b) $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ particles.

5.6.3 イオン液体添加量の検討

前項でカチオンがピリジン骨格でアニオンに臭化物イオンを持つイオン液体を添加し 400 °C でアニール処理することで、実験を行った中では最も性能の高い熱電薄膜が作製可能となった。本項では添加するイオン液体量が熱電特性に及ぼす影響を検討するために PI 量、ビスマステルル微粒子量を一定にし、イオン液体添加量を全体の 1 ~ 20 wt% に変化させ、400 °C で 1 時間アニール処理した薄膜の熱電物性を評価した。**Fig. 5-8** にイオン液体添加量ごとの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクタの関係を示す。イオン液体の添加量が 5 wt% 以上になると電気伝導率が向上し、7.5 wt% のときにパワーファクタが $15.3 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ と最大値になった。しかしながら、添加量が 15 wt% 以上になると電気伝導率、ゼーベック係数ともに減少した。これはイオン液体の電気伝導率が 10^{-4}S cm^{-1} オーダーであることと有機材料のゼーベック係数が小さく、膜内の熱電材料濃度が少なくなったためである。このようにイオン液体の添加量が 5 ~ 10 wt% の範囲でパワー

アクタが $10 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ を超える高性能な塗布型熱電薄膜が作製可能であることが分かった。

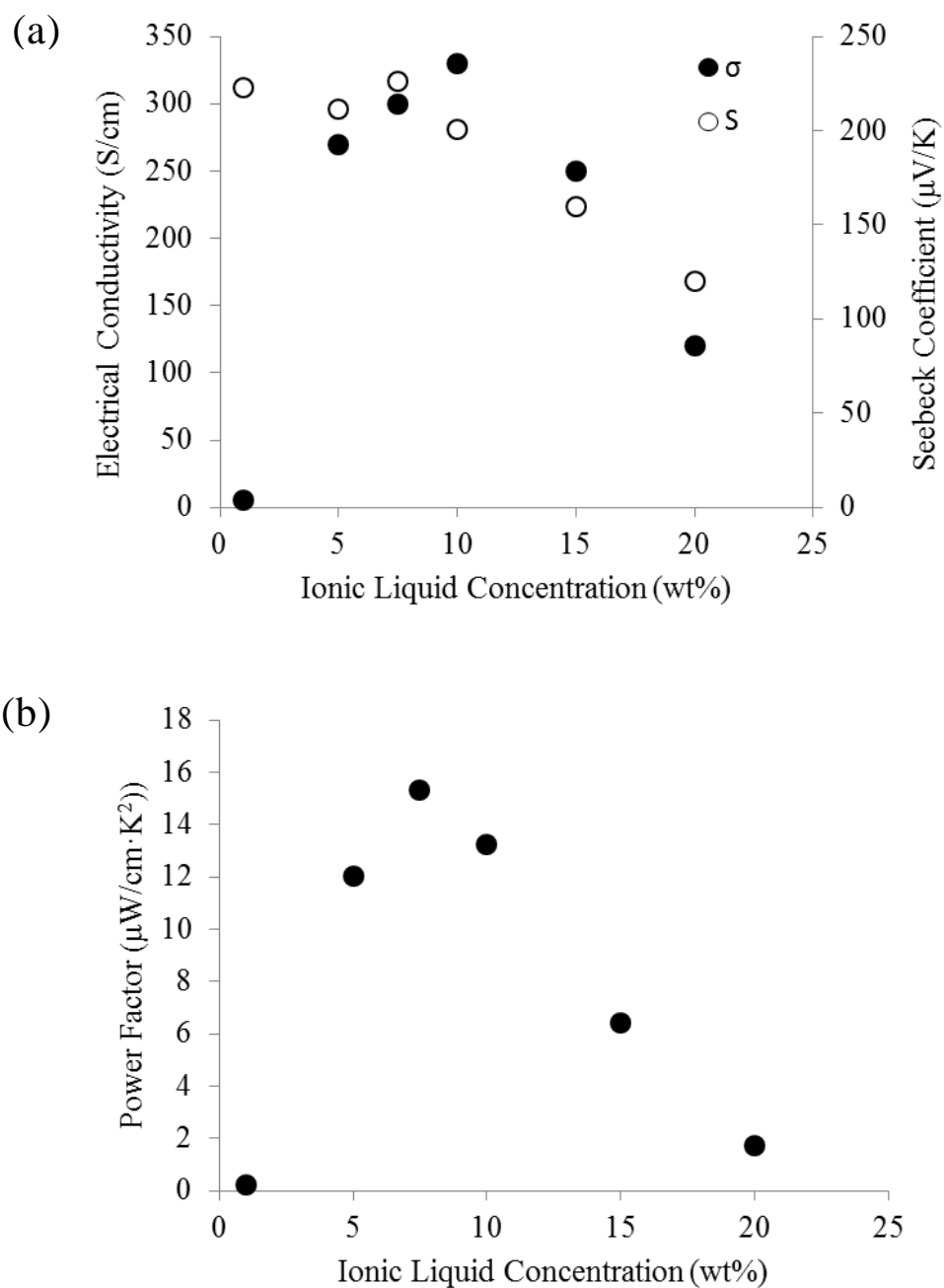


Figure 5-8. Dependence of (a) electrical conductivity and Seebeck coefficient, (b) power factor on the weight ratio of ionic liquid.

5.6.4 塗布型熱電薄膜の熱伝導率評価と無次元性能指数の評価

前節で作製したイオン液体を 7.5 wt% 含む塗布型熱電薄膜の熱伝導率を測定することで、室温での無次元性能指数を評価した。**Table. 5-1** に作製した熱電薄膜の熱電特性を示す。3 ω 法で測定した厚み方向の熱伝導率は $0.47 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ でバルクビスマステルルよりも大幅に低下した。熱伝導率は前章と同様に粉砕により熱電粒子を微細化することで膜内に結晶粒界が増えたため、その粒界でフォノン散乱が生じたため熱伝導率が低減したと考えられる。前章の複合膜よりも熱伝導率が高くなっているのは **SEM** 像からも明らかなように、アニール処理により結晶粒が大きくなり、膜内の空隙が少なくなっているためである。**Fig. 5-9** に薄膜の耐屈曲性評価を行うためにポリイミド基板上に作製したハイブリッド熱電材料の外観を示す。サンプルを複数回折り曲げても熱電薄膜にはクラックや剥離は生じなかった。これは先ほどの **SEM** 像よりも明らかなように脆弱であった無機材料であるビスマステルル微粉末の周囲を、柔軟性を持つ **PI** およびイオン液体で充填したために高い屈曲性を達成できたと考えられる。また室温での **ZT** は 0.97 となり、ビスマステルルの粉砕や有機材料の使用による熱伝導率の低減及びアニール処理によりゼーベック係数がバルク材料と同等の値まで向上したことにより、バルク材料よりも高く、ナノ構造を持たない蒸着膜よりも高い **ZT** 発現させることに成功した。

Table 5-1. Thermoelectric properties of the thermoelectric thin films.

Sample	σ [S/cm]	S [μ V/K]	κ [W/(m \cdot K)]	ZT@300K
W/O Ionic Liquid	4.0×10^{-4}	240	-	-
Doped 2a	300	226	0.47	0.98
Bulk p-Bi ₂ Te ₃	840	212	1.5	0.8
Thin Film p-Bi ₂ Te ₃	940	178	1.3	0.67

**Figure 5-9.** Photographs of flexible thermoelectric thin films.

5.7 まとめ

本章では p 型ビスマステルル微粒子、耐熱性樹脂、イオン液体からなるフレキシブルプリント型熱電薄膜の作製方法を提案した。種々の材料を検討した結果、ビスマステルル材料の相転移温度近傍でも熱分解しないポリイミドとイオン液体を利用することでアニール処理による高性能化が可能となった。特に、カチオンにピリジン骨格を有する材料はアニール後も膜内にアニオン由来の成分が存在するため、電気伝導率 300 S cm^{-1} 、ゼーベック係数 $220 \mu\text{V K}^{-1}$ とバルク材料と同等の電気的特性、ゼーベック係数を発現することにわかった。更に、熱電材料をサブミクロンレベルまで微粒子化することで結晶粒界でのフォノン散乱が増加し、低熱伝導率が $0.47 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と大幅に低減し、室温で $ZT = 0.97$ と非常に高い熱電性能を達成した。

今後は更なる性能向上に向けて、イオン液体種の検討及び n 型材料への適応を検討する。またカチオン骨格とアニオン種を検討することでイオン液体材料の導電率、耐熱性が熱電物性に与える影響を考察するなど性能向上メカニズムについても取り組んでいく必要がある。

第 6 章 結論

本論文では、薄膜状態で利用可能な高性能な熱電変換材料の開発およびそれを利用したフレキシブルデバイスの開発に取り組んだ。

第 2 章ではブロックコポリマー (BCP) のマイクロ相分離を用いた熱電変換材料に適したテンプレート構造の作製及び成膜、熱処理条件の最適化による高性能化、サブミクロン構造熱電変換材料のフレキシブル化について検討を行った。テンプレート材料に耐熱性を有する POSS ユニットを用いてエッチングガスに酸素ガスを用いた RIE 処理を行うことで、孔径 100 nm、孔深さ 100 nm 以上のテンプレートフィルムの作製条件を確立することが可能となった。作製した基板上にアークプラズマ放電法で熱電変換材料を成膜することで、材料にサブミクロン構造を転写することが出来、孔径 80~100 nm、孔間隔約 150 nm のサブミクロン構造を有するビスマステルル熱電薄膜を作製した。サブミクロン構造導入により 100 nm 以上の平均自由行程を持つフォノン輸送を遮断することで熱伝導率を 1/5 程度まで低減し、 $ZT > 1$ の薄膜熱電変換材料を開発した。BCP をテンプレートとしたサブミクロン構造の導入が、熱電材料の性能を飛躍的に向上させることに有効であることを実証するとともに、熱電材料の支持基板にポリマー材料を利用することで高い屈曲性も付与することが可能となった。

第 3 章では高い屈曲性を有し、エネルギーハーベスティングデバイスに応用可能なサブミクロン構造を有するフレキシブル熱電モジュール作製方法及び高出力化の検討を行った。熱電材料の厚膜化を行うために、代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリイミドフィルム上に相分離した BCP マスク層を塗布法によって設け、RIE によりエッチングすることで孔径 300~500 nm、孔深さ 1 μm 以上、アスペクト比約 3 と高アスペクト比の自立性テンプレートフィルムの作製条件を確立した。これらサブミクロンの凹凸構造を有するフレキシブル基板上に熱電薄膜を厚さ数 μm 成膜すると $ZT = 1.0$ 程度の高い性能を示した。これら薄膜をデバイス基板として用いることで、温度差 130 $^{\circ}\text{C}$ 印加時に開放電圧 0.6 V、最大出力 500 μW となり、サブミクロン構造を持たないモジュールと比較してその出力は 150% と大幅に向上した。作製したフレキシブルモジュールの出力密度は

単位面積当たり 4 W/m^2 とエネルギーハーベスティング用途に応用するには十分な出力を得ることが可能となった。またエッチングによって得られたエンジニアリングプラスチックは凹凸を有することから、積層した熱電材料に対して非常に高い密着性を持つことから、結果として高い耐屈曲性を示すデバイスが得られた。上述の様に BCP をテンプレートとしたリソグラフィに類するプロセス⁽¹⁰⁷⁾ は、フレキシブル熱電変換デバイスのプラットフォームとなる基板として非常に有用であることが示唆された。

第4章では有機-無機ハイブリッド材料を用いた塗布型熱電変換材料の開発について検討を行った。比重が高く、分散性が低いビスマステル系熱電材料であったが、サブミクロンオーダーの直径まで微粒子化することと、添加材を適切に選択することで、塗布可能な分散性が得られた。微粒子を分散させる添加材として、導電性ポリマーである PEDOT:PSS、バインダーとしてポリアクリル酸とグリセリンを用いることで、ビスマステルの導電性の低下を最小限に抑制しながら十分な塗膜強度を得ることが出来た。作製した塗布型熱電薄膜はビスマステル微粒子の微細化により結晶粒界で伝熱の一部を担うフォノンの散乱が生じ、空隙を低熱伝導率の導電性高分子複合体で充填することで導電性を損なわず、熱伝導率を $0.2 \sim 0.4 \text{ W m K}^{-1}$ と大幅に低減することに成功し、熱アニール処理なしの非常に簡便なプロセスで $ZT = 0.2$ を達成した。

第5章では、第4章で得られた塗布型熱電材料をさらに発展するべく、耐熱性樹脂を用いた高温アニール処理が可能な塗布型熱電材料について検討した。種々材料を検討した結果、相転移温度近傍でも熱分解が生じないエンジニアリングプラスチックとイオン液体の混合物が目的に合致することを見出した。特に、イオン液体としてカチオンにピリジン骨格、アニオンに臭化物イオンを持つイオン液体を微量に添加することで、電気伝導率 300 S cm^{-1} 、ゼーベック係数 $220 \mu\text{V K}^{-1}$ とバルク材料と同等の電気的特性、ゼーベック係数を発現することにわかった。更に微粒子化したビスマステル材料を利用することで熱伝導率が大幅に低減し、室温での ZT は 0.97 とこれまでに報告されている塗布型熱電材料の中で最も高い

性能を発現することに成功した。

参考文献

- (1) 新藤尊彦, 中谷 祐二郎、大石 高志「未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム」, 東芝レビュー, Vol.63, No.2, p.7-10 (2008).
- (2) エネルギー白書 2013、資源エネルギー庁 (2013).
- (3) J. A. Paradiso and T. Starner, *Pervasive Computing*, **2005**, 18.
- (4) T. C. O'Mathúna, R. V. O'Donnell, R. V. Martinez-Catala, J. B. Rohan, B. O'Flynn, *Talanta*, **2008**, 75, 613.
- (5) K. Matsumoto, K. Saruwatari, Y. Suzuki, *11th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications*, **2011**, 134.
- (6) Y. Suzuki, *IEEJ Trans. Electr. Electr. Eng.*, **2011**, 6, 101.
- (7) 坂田 亮 他編：熱電変換工学—基礎と応用, リアライズ社 (2001).
- (8) F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, 285, 703.
- (9) J.-F. Li, W. S. Liu, L. D. Zhao, M. Zhou, *NPG Asia Mater.* **2010**, 2, 152.
- (10) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1043.
- (11) 鈴木 雄二 監修：環境発電ハンドブック, エヌティーエス (2012).
- (12) 梶川武信, 熱電変換技術ハンドブック, (NTS, 2008).
- (13) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 16631.
- (14) A. Majumdar, *Science* **2004**, 303, 777.
- (15) C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3970.
- (16) D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 793.
- (17) G. Chen, A. Shakouli, *J. Heat Transfer* **2002**, 124, 242.

- (18) L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 16, R10493.
- (19) H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, *Nature Mater.*, **2007**, 6, 129.
- (20) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O' Quinn, *Nature* **2001**, 413, 597.
- (21) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. La Forge, T. C. Harman, *Science* **2002**, 297, 2229.
- (22) R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, S. Liu, N El-Masry, M. Lamvik, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 8, 1104.
- (23) M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 065502.
- (24) D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3186.
- (25) L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim, A. Majumdar, *J. Heat Transf.*, **2003**, 125, 881.
- (26) L. Shi, Q. Hao and C. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 2638.
- (27) J. Zhou, C. Jin, J.H. Seol, X. Li and L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 133109.
- (28) C. Guthy, C.Y. Nam, J.E. Fischer, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 064319.
- (29) A. L. Moore, M.T. Pettes, F. Zhou and L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 106, 034310.
- (30) C. L. Chen, Y. Y. Chen, S. J. Lin, J. C. Ho, P. C. Lee, C. D. Chen, S. R. Harutyunyan, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 3385.
- (31) F. Zhou, A. L. Moore, J. Bolinsson, A. Persson, L. Fröberg, M. T. Pettes, H. Kong, L. Rabenberg, P. Caroff, D. A. Stewart, N. Mingo, K. A. Dick, L. A. Samuelson, H. Linke, L. Shi, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 205416.

-
- (32) A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* **2008**, 451, 163.
- (33) A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W.A. Goddard III, J. R. Heath, *Nature* **2007**, 451, 168.
- (34) W. Wang, F. Jia, Q. Huang, J. Zhang, *Microelectron. Eng.*, **2005**, 77, 223.
- (35) E. K. Lee, L. Yin, Y. Lee, J. W. Lee, S. J. Lee, J. Lee, S. N. Cha, D. Whang, G. S. Hwang, K. Hippalgaonkar, A. Majumdar, C. Yu, B. L. Choi, J. M. Kim, K. Kim, *Nano Lett.* **2012**, 12, 2918.
- (36) J.M. Zide, D.O. Klenov, S. Stemmer, A.C. Gossard, G. Zeng, E. Bowers, D. Vashaee, A. Shakouri, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 112102.
- (37) G. Zeng, J. H. Bahk, E. Bowers, J. M. O. Zide, A. C. Gossard, Z. Bian, R. Singh, A. Shakouri, W. Kim, S. L. Singer, A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 263510.
- (38) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, 303, 818.
- (39) K. Biswas, J. He, Q. Zhang, G. Wang, C. Uher, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature Chem.*, **2011**, 3, 160.
- (40) T. Ikeda, L. A. Collins, V. A. Ravi, F. S. Gascoin, S. M. Haile, G. J. Snyder, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 763.
- (41) M. Ohta, K. Biswas, S.-H. Lo, J. He, D. Y. Chung, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 1117.
- (42) K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature*, **2012**, 489, 415.
- (43) B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, 320, 634.
- (44) J. Tang, H. T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, P. Yang, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4279.
-

- (45) A. Yamamoto, H. Takazawa, and T. Ohta: *Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, **1999**, 428.
- (46) M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y. Zheng, K. Miyazaki, M. Yahiro, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 023114.
- (47) H. Hagino, Y. Kawahara, A. Goto, and K. Miyazaki : *IOP conference Series: Materials Science and Engineering* **2012**, 31, 012020.
- (48) K. Kato, Y. Hatasako, M. Uchino, Y. Nakata, Y. Suzuki, T. Hayakawa, C. Adachi , K. Miyazaki, *Proceedings of the 3rd International Forum on Heat Transfer*, **2012**, IFHT2012-115.
- (49) H-B. Lee, H.J. Yang, J.H. We, K. Kim, K. C. Choi, B.J. Cho, *J. Electron. Mater.* **2010**, 40, 615.
- (50) C. Navone, M. Soulier, J. Testard, J. Simon, T. Caroff, *J. Electron. Mater.* **2011**, 40, 5, 789.
- (51) H. B. Lee, J. H. We, H. J. Yang, K. Kim, K. C. Choi, B. J. Cho, *Thin Solid Films* **2011**, 519, 5441.
- (52) J. H. Wea, S. J. Kim, G. S. Kim, B. J. Cho, *J. Alloys Compd.*, **2013**, 552, 107.
- (53) D. Madan, A. Chen, P.K. Wright, J.W. Evans, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 034904.
- (54) D. Madan, A. Chen, P. K. Wright, J. W. Evans, *J. Electron. Mater.* **2012**, 41, 6, 1481.
- (55) D. Madan, Z. Wang, A. Chen, R.C. Juang, J. Keist, P. K. Wright, J. W. Evans, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 6117.
- (56) H. Yan, N. Toshima, *Chem. Lett.* **1999**, 1217.
- (57) H. Yan, N. Ohno, N. Toshima, *Chem. Lett.* **2000**, 392.
- (58) H. Yan, T. Ohta, N. Toshima, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286, 214.
- (59) O. Bubnova, Z.U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 429.
- (60) K.C. See, J.P. Fester, C.E. Chen, A. Majumdar, J.J. Urban, R.A. Segalman, *Nano*

- Lett.* **2010**, 10, 4664.
- (61) D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, C. Yu, *ACS Nano* **2010**, 4, 513.
- (62) B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, R. L. Oplia, *Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2, 3170.
- (63) G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 719.
- (64) N. Xiao, X. Dong, L. Song, D. Liu, Y.Y. Tay, S. Wu, L. J. Li, Y. Zhao, T. Yu, H. Zhang, W. Huang, H. H. Hng, P. M. Ajayan, Q. Yan, *ACS Nano*, **2011**, 5, 4, 2749.
- (65) C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, D. L. Carroll, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1307.
- (66) G. P. Moriarty, S. De, P. J. King, U. Khan, M. Via, J. A. King, J. N. Coleman, J. C. Grunlan, *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.*, **2013**, 51, 119.
- (67) T. Hirai, M. Leolukman, C. C. Liu, E. Han, Y. J. Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. F. Nealey, P. Gopalan, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1.
- (68) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- (69) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules* **1980**, 13, 1237.
- (70) T. Hirai, M. Leolukman, S. Jin, R. Goseki, Y. Ishida, M. Kakimoto, T. Hayakawa, M. Ree, P. Gopalan, *Macromolecules*. **2009**, 42, 8835.
- (71) 竹添 秀男, 渡辺 順次 共著 “液晶・高分子入門” 裳華房, (2004).
- (72) 松下 裕秀, “高分子化学Ⅱ”, 丸善株式会社, (1997).
- (73) 横山 治, “ナノ材料科学”, 株式会社オーム社, (2004).
- (74) 早川晃鏡, 高分子論文集, 2009, Vol.66, No.8, pp.321-330.
- (75) A. Al. Bayaz, A. Giani, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy and A. Boyer, *Thin Solid Film* **2003**, 441, 1.
- (76) A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *Journal of Crystal Growth* **1998**, 194, 336.
- (77) A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, *Thin Solid Film*, **1996**, 280, 61.

- (78) R. S. Makala, K. Jagannadham and B. C. Sales, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3907 .
- (79) J.L. Cui , X.B. Zhao, W.M. Zhao, Y.P. Lu, *Materials Science and Engineering B*, **2002**, 94, 223.
- (80) M. Takashiri, S. Tanaka, M. Takiishi, M. Kihara, K. Miyazaki, H. Tsukamoto, *J. Alloys Compd.* **2008**, 462, 351.
- (81) M. Takashiri, K. Miyazaki, H. Tsukamoto, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 6336.
- (82) M. Takashiri, M. Takiishi, S. Tanaka, K. Miyazaki, H. Tsukamoto, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 074301.
- (83) K. Kato, H. Hagino, K. Miyazaki, *J. Electron. Mater.*, **2013**, 42, 1313.
- (84) Y. Yamamoto, Y. Agawa, Y. Hara, S. Amano, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii, *Proc. Int. Conf. Ion Implantation* **1998/1999**, 2, 1148.
- (85) I. V. Gasenkova, E. I. Tochitsky, *Proc. XIV Int. Conf. Thermoelectrics* **1995**, 29.
- (86) I. V. Gasenkova, *Proc. XIV Int. Conf. Thermoelectrics* **1997**, 151.
- (87) M. Uchino, K. Kato, H. Hagino, K. Miyazaki, *J. Electron. Mater.* **2013**, 42, 1814.
- (88) 阿川義昭 ほか, “アークプラズマガンによるナノ薄膜, ナノ粒子の形成について”, *ULVAC TECHNICAL JOURNAL* No.65, **2006**.
- (89) 山本佳宏 ほか, “アークプラズマガン 〈UHV 環境下での極薄膜成膜〉”, *ULVAC TECHNICAL JOURNAL* No.49, **1998**.
- (90) T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 2139.
- (91) A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Stölzer, J. Meusel, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 4733.
- (92) B. J. Last, D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1719.
- (93) J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, **1904**, 1, 3rd ed. p. 440.
- (94) W. K. Liebmann, E. A. Miller, *J. Appl. Phys.* **1963**, 34, 2653.
- (95) G. Chen, C. L. Tien, X. Wu, J. S. Smith, *J. Heat Transfer* **1994**, 116, 325.
- (96) D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6131.

-
- (97) B.-L. Huang, M. Kaviani, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 125209.
- (98) J. Callaway, *Phys. Rev.* **1959**, 113, 1046.
- (99) M. Takashiri, S. Tanaka, H. Hagino, K. Miyazaki, *J. Appl. Phys.* **2012**, 112, 084315.
- (100) S. Tanaka, M. Takashiri, and K. Miyazaki, in *Proceedings of International Heat Transfer Conference* (ASME, New York, **2010**), p. 873
- (101) C. Kim, D.-H. Kim, Y.-S. Han, J.-S. Chung, S.-H. Park, S. Park, and H. Kim, *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 407.
- (102) L. W. da Silva, M. Kaviani, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2004**, 47, 2417.
- (103) P. G. Klemens, *Proceedings of the Royal Society A*, **1951**, 208, 108.
- (104) B. Abeles, *Phys. Rev.* **1963**, 131, 1906.
- (105) Y.-J. Han, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 8977.
- (106) M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401.
- (107) O. H. Park, J. Y. Cheng, M. W. Hart, T. Topuria, P. M. Rice, L. E. Krupp, R. D. Miller, H. Ito, H. C. Kim, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 738.
- (108) M. Takashiri, T. Borca-Tasciuc, A. Jacquot, K. Miyazaki, G. Chen, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 54315.
- (109) A. Mzerd, B. Aboulfarah, A. Giani, A. Boyer, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 1659.
- (110) R.S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3907.
- (111) B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, R. L. Oplia, *Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2, 3170.
- (112) 乾薰, *化学装置*, **2005**, 47, 5, 51.
- (113) J.Y. Kim, J.H. Jung, D.H. Lee, J. Joo, *Synth. Met.* **2002**, 126, 311.
- (114) S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synth. Met.* **2005**, 153, 5.
- (115) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, T. Sasaki, *Macromolecules* **2012**, 45, 3859.
-

(116) A. M. Nardes, R. A. J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 865.

(117) B. Legendre, C. Hancheng, S. Bordas, M. T. Cllavauera-Mora, *Thermochim. Acta*, **1984**, 78, 141.

(118) R.S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3907.

謝辞

本研究は、九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻、宮崎康次教授の御指導のもとで行われたものである。本研究を遂行するにあたり、同先生に賜りました御指導とご鞭撻に対し、深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、数々の御助言を賜りました九州工業大学工学研究院工学府機械知能工学専攻の鶴田隆治教授、長山暁子准教授、九州工業大学工学研究院工学府物質工学専攻の松本要教授、山村方人教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行する上で、御指導、御助言を賜りました九州大学大学院工学研究院応用化学部門の安達千波矢教授、東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻の早川晃鏡准教授に深く感謝致します。

さらに本研究の遂行に際し、種々のご助言とご指導を賜りました近藤健室長、中田安一室長、永元公市主幹研究員、武藤豪志係長をはじめとするリンテック株式会社・研究所の皆様には厚く御礼申し上げます。

試料作製、分析において、北九州学研都市・共同研究開発センター、江口様、九州工業大学・機器分析センター山本様には、多くの実験試料を作製、分析して頂き深く感謝致します。

また、これまで研究室で御世話になりました皆様、研究に集中できる環境を作ってくださいました社内の皆様

皆様のおかげで大変充実した研究生活が送れました。特に、秘書の三浦様、技術職員の伊東様に深く感謝致します。

研究室生活など公私にわたり多大なご協力を頂きました宮崎研究室の学生に感謝いたします。

最後に、いつも心の支えとなってくれた家族、友人の方々に心から感謝致します。

2014 年 加藤 邦久

著者の発表論文, 学会講演等

発表論文

1. K. Kato, H. Hagino, K. Miyazaki, “Fabrication of Bismuth Telluride Thermoelectric Films Containing Conductive Polymers Using a Printing Method”, *J. Electron. Mater.*, **2013**, 42, 1313.
2. M. Uchino, K. Kato, H. Hagino, K. Miyazaki, “Fabrication by Coaxial-Type Vacuum Arc Evaporation Method and Characterization of Bismuth Telluride Thin Films *J. Electron. Mater.* **2013**, 42, 1814.
3. K. Kato, Y. Hatasako, M. Kashiwagi, H. Hagino, C. Adachi, K. Miyazaki, “Fabrication of Flexible Bismuth Telluride Power Generation Module Using Microporous Polyimide Films as Substrates” *J. Electron. Mater.*, **2013**, DOI: 10.1007/s11664-013-2852-0, (in press).
4. K. Kato, Y. Hatasako, M. Uchino, Y. Nakata, Y. Suzuki, T. Hayakawa, C. Adachi, K. Miyazaki, “Flexible Porous Bismuth Telluride Thin Films with Enhanced Figure of Merit using Micro-Phase Separation of Block Copolymer” *Adv. Mater. Interfaces*, **2014**, DOI:10.1002/admi.201300015, (in press).

学会発表

1. K. Kato, Y. Hatasako, Y. Nakata, Y. Suzuki, T. Hayakawa, C. Adachi, K. Miyazaki, “Thermal conductivity of bismuth antimony telluride thin films formed on porous films prepared from block copolymer” Proceedings. of 8th KSME-JSME Therm. & Fluids Eng. Conf., FR15-004 4 page, **(2012)**.
2. K. Kato, Y. Hatasako, Y. Nakata, Y. Suzuki, T. Hayakawa, C. Adachi, K. Miyazaki, “Block Copolymer Porous Films for the Enhancement of Thermoelectric Properties” Proceedings. of International Conference on Electronics Packaging and IMAPS All Asia Conference., P23 4 page **(2012)**.
3. 畑迫芳佳, 加藤邦久, 宮崎康次 「ミクロ相分離を用いたポーラスフィルムの作製と熱電

- 半導体への応用」日本伝熱学会，第 49 回日本伝熱シンポジウム，講演論文集，pp.193，**(2012)**).
4. K. Kato, H. Hagino, K. Miyazaki, “Fabrication of Thermoelectric Materials Containing Conductive Polymer by Using Printing Method”, Proceedings. of International Conference on Thermoelectrics, A7-15, pp269 **(2012)**.
 5. M. Uchino, K. Kato, H. Hagino, and K. Miyazaki, “Fabrication and characterization of bismuth telluride thin films by coaxial type vacuum arc evaporation method” Proceedings. of International Conference on Thermoelectrics, A7-26, pp280 **(2012)**.
 6. 加藤邦久，畑迫芳佳，内野道隆，中田安一，鈴木吉則，早川晃鏡，安達千波矢，宮崎康次「マイクロ相分離テンプレートフィルムを利用したナノ構造 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{2.0}\text{Sb}_{1.6}$ の作製」第 9 回日本熱電学会，予稿集，pp.34，**(2012)**.
 7. 畑迫芳佳，加藤邦久，宮崎康次「マイクロ相分離を用いたポーラスフィルムの作製とポーラス熱電半導体の物性評価」日本機械学会，第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム，講演論文集，pp.283，**(2012)**.
 8. K. Kato, Y. Hatasako, Y. Nakata, Y. Suzuki, T. Hayakawa, C. Adachi, K. Miyazaki, “Fabrication of Porous Bismuth Telluride Thin Films Using Micro-Phase Separation of Block Copolymer” Proceedings of the 3rd International Forum on Heat Transfer, IFHT2012-115, 4 page **(2012)**.
 9. M. Uchino, A. Yamamoto, K. Kato, K. Miyazaki, “Bismuth-telluride thermoelectric thin films prepared by coaxial type arc evaporation method” Proceedings of the 3rd International Forum on Heat Transfer, IFHT2012-057, 4 page **(2012)**.
 10. 内野道隆，加藤邦久，渡辺翔太郎，宮崎康次「アークプラズマガンによるビスマステルライド薄膜の生成とその応用」日本機械学会，熱工学カンファレンス 2012，講演論文集，pp.51.
 11. 加藤邦久，畑迫芳佳，内野道隆，中田安一，鈴木吉則，早川晃鏡，安達千波矢，宮崎康次「耐熱性ユニットを有するブロックコポリマーを用いたナノ構造体の作製と熱電材料の高性能化」日本機械学会，熱工学カンファレンス 2012 講演論文集，pp.53.
 12. K. Kato, Y. Hatasako, M. Kashiwagi, C. Adachi, K. Miyazaki, “Higher Output Power of the

Thermoelectric Module Using the High Aspect Ratio Porous Film” Proceedings. of International Conference on Thermoelectrics, D2-04 **(2013)**.

13. K. Kato, H. Iwata, T. Muto, T. Kondo, K. Miyazaki, “High Performance Printable Thermoelectric Compound Using Heat Resistant Resin and Organic Additive” Proceeding of The 4th international Symposium on Micro and Nano Technology, ID 97, pp. 111 **(2013)**.
14. 畑迫芳佳, 加藤邦久, 宮崎康次「ミクロ相分離によるナノ構造薄膜の作製と熱伝導率」日本機械学会, 熱工学コンファレンス 2013, 講演論文集, pp.225, **(2013)**.
15. 内野道隆, 山田晋弘, 山本明宏, 加藤邦久, 宮崎康次「アークプラズマガンによる熱電薄膜の生成と評価」日本熱物性学会, 第 34 回日本熱物性シンポジウム, 予稿集, pp.223.

学会賞

1. K. Kato, Y. Hatasako, Y. Nakata, Y. Suzuki, T. Hayakawa, C. Adachi, K. Miyazaki, JIEP Poster Award **(2013)**.